

Art
2504 Silicates
B. H. MASON

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik des Carnegie
Institutes in Washington. 17.

Die hydrothermale Silikatbildung.

Von PAUL NIGGLI und GEORGE W. MOREY.

Sonder-Abdruck
aus Band 83 (1913).

der

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W.
CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-
Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., PH. A.
GUYE-Genf, F. HABER-Charlottenburg, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Char-
lottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen,
F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, F. W. KÜSTER-
Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-
München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-
Danzig, K. SEUBERT-Hannover, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-
Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen

Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.

Leipzig und Hamburg.

Verlag von Leopold Voss.

N^o 137

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Ein Beitrag zur

Theorie homogener Systeme von **G. Tammann** in Göttingen. VII, 184 S. mit 28 Abbildungen im Text. 1907. M. 9.—.

Zeitschrift für physikalische Chemie: Die hier zusammengefaßten Arbeiten beziehen sich auf die Frage, welche Änderung ein Lösungsmittel durch den Umstand erfährt, daß ein beliebiger Stoff darin aufgelöst wird, und beantworten sie dahin, daß hierdurch das Lösungsmittel solche Eigenschaften erhält, als befände er sich unter einem höhern Druck.

Das periodische System. Seine Geschichte und Bedeutung für die chemische Systematik von **Georg Rudorf**, Ph. D., B. Sc. (London). Vermehrte und vom Verfasser vollständig umgearbeitete Deutsche Ausgabe. Die Übersetzung unter Mitwirkung von **Dr. Hans Riesenfeld**, Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau. XV, 307 S. mit 11 Figuren im Text. 1904. M. 10.—.

Technisch-chemische Jahrbücher: Die Geschichte des periodischen Systems ist verknüpft mit eingehenden Betrachtungen über die Natur der Atome, den Urstoff und die Verwandelbarkeit der Materie. Von besonderem Interesse erscheinen hier die Forschungen der Sternenspektroskopie oder der Astrochemie, an welchen in hervorragender Weise **Norman Lockyer** beteiligt ist.

Metallographie in elementarer Darstellung von **Dr. Rudolf Ruer**, Privatdozent an der Universität Göttingen. XII, 312 S. mit 127 Abbildungen im Text und 5 Tafeln. 1907. M. 10.—, geb. M. 11.50.

Die Umschau: Das Werk von Ruer bietet eine treffliche Einführung in das Gebiet der Metallographie. An den ausführlichen theoretischen Teil schließen sich eine Reihe erprobter praktischer Beispiele an, die das Verständnis der Ausführungen besonders erleichtern.

Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen. Vergleichende Studien von **H. Behrens**, Professor an der Polytechnischen Schule in Delft. VIII, 170 S. mit 3 Figuren im Text und 123 Figuren auf 16 Tafeln. 1894. Geb. M. 14.—.

Der Verfasser wendet sich mit seinen Untersuchungen an die Chemiker und Physiker, sowie an Dozenten der Metallurgie, des Maschinenbaus und der mechanischen Technologie. Für diesen Kreis von Lesern liegt der Schwerpunkt in der Methode, vor allem in der Anwendung vergleichender Untersuchung, die hier zum ersten Mal in größerem Umfang und bewußter Weise zur Anwendung gebracht ist. Von deren allgemeiner Anwendung erwartet der Verfasser einen großen Fortschritt in der Kenntnis der Metalle.

Bibliographien. — **R. Lucas**, Bibliographie der radioaktiven Stoffe. IV, 92 S. 1908. M. 3.—.

R. J. Meyer, Bibliographie der seltenen Erden (Ceriterden, Yttererden und Thorium). 79 S. 1905. M. 2.—.

A. Müller, Bibliographie der Kolloide. 32 S. 1904. M. 1.20.

W. Prandtl, Die Literatur des Vanadins 1804—1905. 117 S. 1906. M. 4.—.

M. Sack, Bibliographie der Metallegierungen. VII, 77 S. 1903. M. 2.—.

**Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik des Carnegie
Institutes in Washington. 17.****Die hydrothermale Silikatbildung.**

Von

PAUL NIGGLI und GEORGE W. MOREY.

Mit 5 Figuren im Text.

Das Studium der Mineralbeziehungen und ihrer Stabilitätsverhältnisse ist von verschiedenen Standpunkten aus unternommen worden; die zwei wichtigsten Untersuchungsmethoden sind wohl die Schmelzflußmethode und die hydrothermale Methode. Weit- aus die größte Zahl von Mineralsynthesen ist bei hoher Temperatur in offenen Gefäßen erhalten worden. Die so gebildeten Mineralien sind zumeist die, die aus dem trockenen Schmelzfluß auskristallisieren können. Die zweite Methode studiert den Einfluß des Wassers auf die zu untersuchenden Komponenten bei Temperaturen über 100° bis zu Temperaturen über den entsprechenden kritischen Daten. Naturgemäß müssen solche Untersuchungen in geschlossenen Gefäßen vorgenommen werden, so daß jeweilen ein entsprechend hoher Druck herrscht. Diese Methode ist es, die den Namen „hydrothermale Synthese“ erhalten hat.

Die Anwendung der physikalisch-chemischen Prinzipien auf die erstgenannte Untersuchungsart hat in den letzten Jahren auf manche petrologische und mineralogische Probleme befruchtend gewirkt. Andererseits sind nur wenige Arbeiten erschienen, die die quantitativen Relationen bei der hydrothermalen Synthese zum Gegenstand ihrer Untersuchungen hatten. Die meisten Experimente dieser Art, um die sich hauptsächlich die französische Schule verdient gemacht hat, wollten vorerst nur die Möglichkeit zeigen, daß manche natürliche Mineralien auf diesem Wege künstlich dargestellt werden können. Deshalb sind die Untersuchungsbedingungen nicht sorgfältig kontrolliert worden, und um einer Synthese sicher zu sein, wurde oft viel zu komplizierte Systeme angewandt, so daß einigermaßen wichtige Deduktionen kaum daraus gefolgert werden können.

Allen diesen Untersuchungen ist es aber gelungen eine Menge von natürlich vorkommenden Mineralien auf hydrothermale Wege darzustellen. Und da naturgemäß diejenigen, die nun vom physi-

kalisch-chemischen Standpunkte aus die Untersuchungen fortsetzen, diese früheren Synthesen zur Vergleichung benötigen, schien uns eine möglichst vollständige Zusammenstellung wünschenswert. Wir haben uns in der nachfolgenden Bibliographie auf die Silikate beschränkt. Einige Synthesen von Korund, Diaspor, Brucit usw. sind nur deshalb mit berücksichtigt worden, weil sie als Endglieder in Systemen mit SiO_2 erscheinen können.

Das verbindende Glied aller mitgeteilten Synthesen ist die Untersuchungsmethode, während die erhaltenen Produkte zu verschiedenen Mineralordnungen gehören. In diesem Sinne unterscheidet sich unsere Zusammenstellung von früheren, mehr oder weniger unvollständigen in den großen französischen Büchern, sowie auch von der, die bei den einzelnen Mineralien in C. DÖLTERS Handbuch der Mineralchemie¹ zu erwarten ist. Das Gemeinsame, das diesen Synthesen eigen ist, tritt so besser hervor und erlaubt uns einen Überblick über das ganze Gebiet zu erlangen. Das Studium der hydrothermalen Prozesse ist ja das Studium wässriger Systeme bei höherer Temperatur und dementsprechend höheren Drucken.

Wir haben die Bibliographie sorgfältig vorbereitet und darin alle wichtigen Daten in bezug auf die vorhandenen Bedingungen oder in bezug auf die Identifikation der Mineralien aufgenommen. Wir hoffen, daß die ursprünglichen Arbeiten nur in seltenen Ausnahmefällen selbst zu Rate gezogen werden müssen. Dies schien uns wünschenswert, weil es bei der heutigen täglichen wissenschaftlichen Produktion unmöglich ist, jedesmal die ältere Originalliteratur vollständig durchzustudieren. Für die Arbeiten von LEMBERG (10. 26. 31. 40. 41)² und THUGUT (54. 56) kann dies aber nicht gelten, weil diese Untersuchungen so extensiv sind, daß eine adäquate Zusammenfassung viel zu viel Raum beanspruchen würde. Diese Aufsätze sind indessen von einem etwas anderen Standpunkte aus von Interesse, so daß wir uns hier auf die rein synthetisch wichtigen Daten beschränken konnten. Während wir der Meinung sind, alle wichtigen Arbeiten auf diesem Gebiete zusammengestellt zu haben, ist doch kein Versuch gemacht worden, technische oder industrielle Zeitschriften durchzusehen. Ferner ist es möglich, daß Arbeiten

¹ Die in DÖLTERS Handbuch der Mineralchemie I vorhandenen Zitate machen auf keine Vollständigkeit Anspruch. Mehrere Druckfehler erschweren übrigens die Benutzung.

² Diese Zahlen beziehen sich auf die auf S. 391—416 abgedruckte Bibliographie.

unter anderen Titeln oder kleine Mitteilungen bei anderen Gelegenheiten übergangen worden sind.

Wie man sieht finden sich die Untersuchungen in vielen verschiedenen Zeitschriften, die zum Teil oft nur schwer erhältlich sind; alle sind aber im Original durchgesehen worden.

Es muß schließlich noch erwähnt werden, daß es uns nicht daran gelegen war, alle Versuche in offenen Gefäßen mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf (z. B. die Arbeiten von MEUNIER und GORGEU) zu sammeln. Die interessanten Versuche von F. ZAMBONINI¹ und anderen (RINNE, SOMMERFELD usw.) über die Wasserabgabe und Wasseraufnahme von Zeolithen sind ebenfalls nicht eingeschlossen worden. Von den Löslichkeitsdaten teilen wir nur einige, hier besonders interessierende, von SPEZIA und LUNGE mit.

Wenn auch eine solche bibliographische Zusammenstellung sehr viel Zeit in Anspruch nimmt, scheint sie uns von Zeit zu Zeit notwendig zu sein, sowohl um über die betreffenden Gebiete eine Übersicht zu erlangen, als auch um die Zahl der jeweilig zu studierenden Originalliteratur zu vermindern. Für die hydrothermale Synthese war dieser Zeitpunkt gekommen, weil die Fragestellung jetzt eine andere geworden ist. Man will jetzt nicht nur Mineralien reproduzieren, sondern man will die Bildungsbedingungen kennen lernen.

A. Die Untersuchungsmethode.

Mannigfaltige Schwierigkeiten stehen der hydrothermalen Methode entgegen. Dem hohen Druck und der lösenden Wirkung überhitzten Wassers vermögen Glasgefäße kaum zu widerstehen. DAUBRÉE (5) benutzte allerdings, wie auch SÉNARMONT (3), Glasgefäße, meistens wurde aber der Druckeinfluß auf die Glaswandungen dadurch kompensiert, daß die Glasbirnen in geschlossenen Stahlbomben erhitzt wurden, die selbst eine bestimmte Menge Wasser enthielten. CHRUSTCHOFF (48) gebrauchte ebenfalls Glastuben, die er bis auf 550° erhitzt haben will. Er erwähnt die vorhin genannte Schutzvorrichtung nicht; ein so resistenzfähiges Glas ist zu seiner Zeit sonst nicht bekannt und auch von ihm nicht näher beschrieben worden. Seine chemische Zusammensetzung, sowie auch seine chemische Wirkung auf die studierten Präparate muß als vollkommen schleierhaft bleiben.

¹ F. ZAMBONINI, Reale Accad. Linc. Roma (1905), p. 1—32; (1906), p. 1—29; Atti R. Accad. Sc. Fis. Mat. Napoli Mem. vol. XIV (2a) (1908) No. 1, p. 1—127.

In allen Experimenten mit Glastuben zeigte es sich übrigens, daß das Glas stark angegriffen war. Das war natürlich für die betreffenden Untersuchungen von nebensächlicher Bedeutung, heute, wo man so gut als möglich mit vollständig definierten Bedingungen arbeiten will, ist dies ein Faktor, der die Anwendung von Glas ohne weiteres ausschließt. Die meisten Experimente wurden in Stahlbomben ausgeführt. Die einfachste Form des Apparates ist wohl die z. B. von DÖLTER (43) benutzte, ein mit einem verschraubbaren Bolzen geschlossener Flintenlauf. Dieser Apparat, wie viele andere früher benutzten, hielt nicht immer dicht, so daß das Wasser entweichen konnte, wodurch die Bildungsbedingungen sich natürlich änderten.

FRIEDEL und SARASIN (23 usw.) beschrieben eine Vorrichtung mit der sie viele Experimente ausführten. Ihre Bombe bestand aus einem Stahlzylinder, beidseitig durch Bolzen verschlossen, die durch Schrauben dicht gesperrt wurden. Ein Kupferring sorgte für die Dichthaltung an der Berührungsfläche. DÖLTER bemerkt indessen (Handbuch der Mineralchemie I, 616), daß seine eigenen Erfahrungen zeigten, daß diese Form des Apparates nur bei sorgfältigem Verschluß dicht hielt, und auch dann nur für eine gewisse Gebrauchszeit. BAUR (78) benutzte eine Bombe, die für alle in der neueren Zeit ausgeführten Untersuchungen typisch ist. Sie besteht aus einem Stahlklotz, der zur Aufnahme des Untersuchungsmateriales ausgebohrt ist. Verschlossen wird die Bombe durch eine Schraube, die in ein Gewinde paßt, das sich im oben erweiterten Teile der Bohrung des Stahlzylinders befindet. Wiederum sorgt ein Kupferring auf der Berührungsfläche für vollständige Dichtung.

Eine interessante Verbesserung dieses Apparates wurde durch KÖNIGSBERGER und MÜLLER (75) eingeführt. Sie benutzten einen Platinfiltrierapparat, der ihnen gestattete, bei irgend einer Temperatur die Bodenkörpermasse von der flüssigen Lösung zu trennen. Der Einwirkung des Wassers auf das Eisen der Bombe wegen, benutzten viele Experimentatoren Wandbeschläge von Edelmetallen wie Silber, Gold oder Platin. BAUR (78) hält indessen das für unnötig; er bemerkt, daß die Bildung eines Ferro-Ferribeschlages die Eisenwände bald vor weiterer Zerstörung schützt. Es ist unzweifelhaft, daß mit neutralen Lösungen der Angriff des Eisens sehr geringfügig ist; wenn aber saure oder stark alkalische Lösungen benutzt werden, ist der Lösungsprozeß auf die Zylinderwände nicht länger zu vernachlässigen. Die entstehenden Mineralien enthalten dann oft bedeutende

Mengen von Eisen, und dadurch kann sich die gesamte Paragenese verschieben.

Während die Autoren glauben, daß eine vollständige Auskleidung der Innenwände mit Edelmetallen in den meisten Fällen unnötig ist, sind sie doch der Meinung, daß die Chargé immer in einen besonderen Gold- oder Platintiegel kommen sollte. Unsere Experimente zeigten, daß in diesem Falle Eisen im Tiegelinhalt kaum wahrnehmbar ist.

Zur Heizung wurden früher meist Gasöfen benutzt, jetzt arbeitet man natürlich mit elektrischen Öfen. Wenn wir bei den einzelnen Versuchen nichts weiteres bemerken, so sind stets Untersuchungen in geschlossenen Gefäßen gemeint, wenigstens dann, wenn die Temperatur über 100° ist. LEMBERG und THUGUTT benutzten für die Temperaturen von 150 — 300° oft nur gewöhnliche Digestoren.

B. Theoretisches über die hydrothermale Synthese.

Bevor wir die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen kurz diskutieren können, müssen wir die physikalisch-chemischen Prinzipien, die der hydrothermalen Silikatsynthese zugrunde liegen, erwähnen. Eine ausführliche theoretische Betrachtung beabsichtigen wir nicht, weil erstens der experimentellen, verwertbaren Daten noch zu wenige sind, um an einem Beispiel lückenlos dargestellt werden zu können und weil andererseits für einzelne Teile ausführliche Darlegungen in den Arbeiten von A. SMITS¹ und dem einen von uns² zu finden sind.

Alle mitgeteilten Synthesen sind, wenn auch der Mechanismus der Reaktion oft ein komplizierter ist, im Grunde Kristallisationssynthesen aus wässrigen Lösungen. Als solche sind sie mit den VAN'T HOFFschen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen zu vergleichen, von denen sie chemische Zusammensetzung, Temperatur und Druck, sowie die störende Geltendmachung komplizierender Faktoren unterscheidet.

Ob nun bei den speziellen Bedingungen die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in Wasser eine geringe ist, oder ob die Konzentration des Lösungsmittels so klein ist, daß ihm die Eigenschaften

¹ A. SMITS, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **46** (1903), 427; *Zeitschr. physik. Chem.* **51** (1905), 193; **52** (1905), 498; **54** (1906), 498; **54** (1906), 512; **67** (1909), 454; **76** (1911), 445; *Proc. Koninkl. Akad. Wetenschappen*, Amsterdam **1909**, 181; **1910**, 342; **1911**, 170ff.; **1912**, 184 usw.

² P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 161 und **77** (1912), 321.

des Dampfes zukommen: in allen Fällen sind die Paragenesen der erhaltenen Mineralien charakterisiert als Paragenesen in Gegenwart von wässerigen Lösungen. Als solche können sie sich weitgehend von paragenetischen Assoziationen derselben wasserfreien Substanzen aus dem trockenen Schmelzfluß oder aus einem anderen Lösungsmittel unterscheiden.

Die Lösungslinien zweier Stoffe gehen von dem, unter dem betreffenden Druck vorhandenen Schmelzpunkt des einen Stoffes zum Schmelzpunkt des anderen Stoffes. Ein Teil dieser Kurven, die also zugleich Schmelzkurven sind, kann außerhalb der stabilen Existenzmöglichkeit sein, falls Umwandlungen oder Entmischungen auftreten. Daß silikatische Mineralien (wenn auch oft unter Zersetzung) in Wasser löslich sind und andererseits auch geschmolzene Silikate Wasserdampf in flüssiger Lösung aufnehmen können, darf als sichergestellt betrachtet werden.

Während Löslichkeitskurven, resp. Schmelzkurven, von Stoffen deren Schmelzpunkte nicht sehr weit auseinanderliegen, zu den bestbekannten physikalisch-chemischen Funktionen gehören, treten in Systemen wie Wasser: Silikat erhebliche Komplikationen auf, weil hier der kritische Punkt der einen Komponente viel tiefer liegt als der Schmelzpunkt der anderen Komponente. Wie vom Trippelpunkt der einen Substanz zum Trippelpunkt der anderen Substanz eine einzige Schmelzlinie geht, die zugleich mit Dampf koexistiert (Dreiphasenlinie oder mit Fest koexistierende Zweiphasenlinie), so geht von dem kritischen Punkt der einen zum kritischen Punkt der anderen Komponente eine kritische Kurve.¹ Auch hier werden Umwandlungen, Zersetzungen oder Entmischungen das Wegfallen bestimmter Partien aus dem Stabilitätsfeld verursachen können.

Die zwei verschiedenen Fälle, die nun in binären Systemen auftreten mögen, und deren Existenzmöglichkeit eine einfache logische Folgerung ist, sind:²

1. Die Dreiphasenlinie besitzt keinen Schnittpunkt mit der kritischen Kurve:

2. Die Dreiphasenlinie schneidet die kritische Kurve.

Betrachten wir den ersten Fall: Die mit Fest koexistierende

¹ Die kritische Kurve, die die kritischen Punkte der verschiedenen Gemische zwischen den zwei Komponenten verbindet, heißt auch Faltenpunktskurve.

² Wir betrachten im folgenden Teil immer nur die einfachen binären Fälle. Die Komplikation in polynären Systemen ist eine ganz erhebliche, läßt sich aber naturgemäß auf die zwei binären Typen zurückführen.

Zweiphasenlinie (Dreiphasenlinie) (Fest + Lösung + Dampf) liegt unterhalb der kritischen Kurve oder Faltenpunktskurve. Da die kritischen Punkte der Komponenten in bezug auf Temperatur und Druck bei höheren Werten liegen als die entsprechenden Schmelzpunkte, muß, wenn keine Schneidung eintritt, irgend eine Löslichkeitslinie unterhalb der kritischen Kurve liegen. Das heißt einerseits, daß alle Lösungen, die die kritischen Erscheinungen aufweisen,

T - X Projektion eines idealen Falles 1. Kein Schnittpunkt mit den mit Fest koexistierenden Zweiphasenlinien. — A_s = Schmelzpunkt von A . — B_s = Schmelzpunkt von B . — $A_s E_1 B_s$ gibt die Zusammensetzung der mit Fest und Flüssig koexistierenden Dämpfe. — $A_s E_2 B_s$ gibt die Zusammensetzung der mit Dämpfen der Linie $A_s E_1 B_s$ und mit Fest koexistierenden Flüssigkeiten. — Die gestrichelte Kurve $K_A K_B$ ist die Projektion der kritischen Kurve.

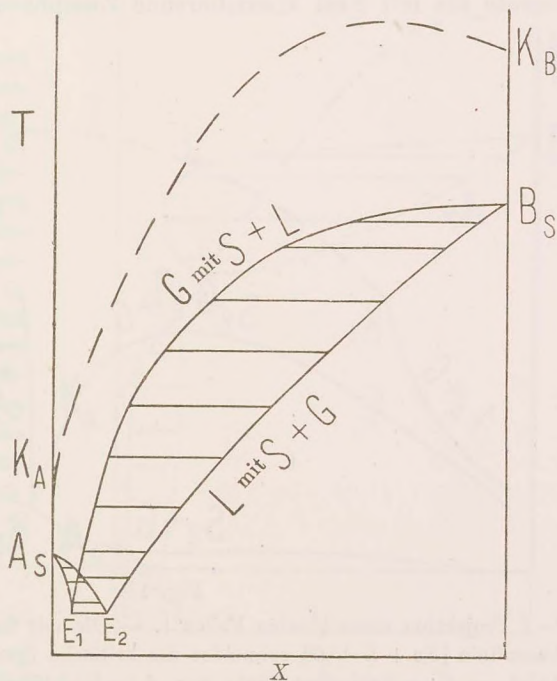


Fig. 1a.

ungesättigt sind, andererseits, daß wir irgend eine Löslichkeitslinie, also auch die mit Fest koexistierende Zweiphasenlinie, studieren können, ohne mit den kritischen Erscheinungen in Berührung zu kommen. Der kritische Punkt der leichtflüchtigen Komponente ist in diesem Falle auf die Löslichkeitsbeziehungen Fest:Flüssig oder Fest:Dampf absolut einflußlos. Wenn keine Entmischungen oder Zersetzungen auftreten, wird eine kontinuierliche (durch das Eutektikum zweigeteilte) Zweiphasenlinie, die mit Fest koexistiert, vom Trippelpunkt des Eises bis zum Trippelpunkt des Silikats gehen. Bei erhöhtem Druck läßt sich dann schon bei relativ tiefen Temperaturen ein homogenes flüssiges Gemisch erwarten, da die Schmelz-

punktserniedrigung durch flüssiges Wasser im ganzen Konzentrationsbereich zur Geltung kommt. Eine solche kontinuierliche Löslichkeitskurve ist im System $\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ¹ studiert worden, sehr wahrscheinlich liegt auch dem System Alkalisilikat + Wasser der gleiche Fall zugrunde.

Ganz anders die zweite Möglichkeit. Da sowohl in der Nähe der einen Komponente, wie auch in der Nähe der anderen Komponente die mit Fest koexistierende Zweiphasenlinie unterhalb der

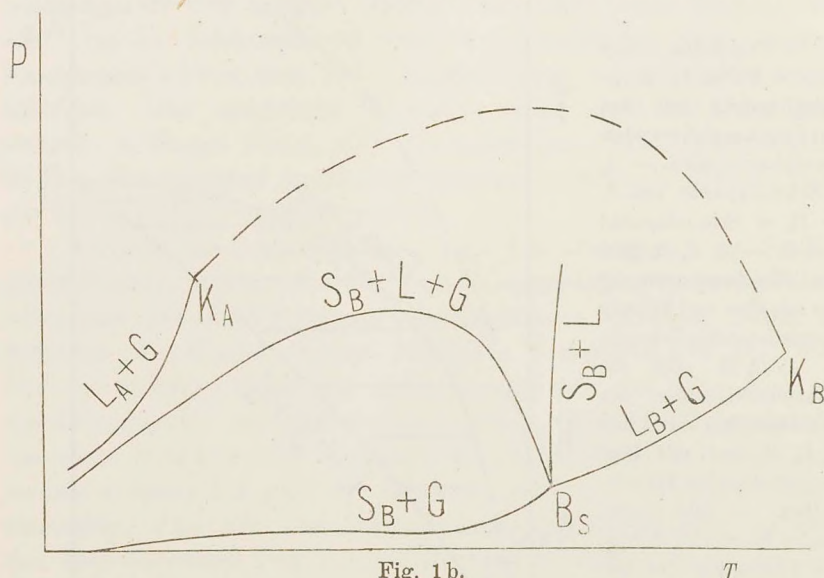


Fig. 1b.

T

P - T Projektion eines idealen Falles 1. — Die mit fest koexistierenden Zweiphasenlinie $[S_B + L + G]$ schneidet die kritische (gestrichelte) Kurve ($K_A K_B$) nicht. — K_A = kritischer Punkt von A (= leichtflüchtiger Komponente z. B. Wasser). — K_B = kritischer Punkt des schwerflüchtigen Bestandteiles B . — B_s = Trippelpunkt (Schmelzpunkt unter eigenem Dampfdruck) von B . Die eutektischen Verhältnisse bei tiefen Temperaturen und Drucken sind nicht gezeichnet.

„kritischen Kurve“ liegt, muß, wenn diese Linie die kritische Kurve in einem Punkte schneidet, im allgemeinen auch ein zweiter Schnittpunkt vorliegen. Die beiden Schnittpunkte sind dadurch ausgezeichnet, daß bei ihnen mit Fest koexistierende (gesättigte) Lösungen die kritischen Erscheinungen aufweisen. Zwischen den beiden kritischen Endpunkten können kritische Erscheinungen nur an übersättigten (metastabilen) Lösungen auftreten. Während unterhalb des einen (ersten) Endpunktes und jenseits des anderen (zweiten)

¹ Siehe z. B. LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER Tabellen, (3. Aufl.), S. 520.

Endpunktes drei Phasen: Fest, Flüssigkeit, Dampf gleichzeitig nebeneinander koexistieren können, werden im Bereich zwischen den beiden Punkten als stabile Gebilde nur eine fluide (gasförmige) Lösung neben Fest vorhanden sein können.

Man hat somit bei den hohen Drucken wieder kontinuierliche Löslichkeitslinien vom Schmelzpunkt des einen Stoffes zum betreffen-

$T - X$ Projektion eines idealen Falles 2. Die Projektion der kritischen (gestrichelten) Kurve $K_A P_1 Q_1 K_B$ wird von den, die Zusammensetzung der Dämpfe und Flüssigkeiten angeben den Linien der Dreiphasenkoexistenz $A_s E_1 P_1 - Q_1 L B_1$ (Dampf in Koexistenz mit Fest und Flüssig) sowie $A_s E_2 P_1 - Q_1 M B_s$ (Flüssig in Koexistenz mit den vorhin erwähnten Dämpfen und Fest) in den Punkten P_1 und Q_1 geschnitten. Zwischen P_1 und Q_1 = fluide Lösungen mit oder ohne Fest.

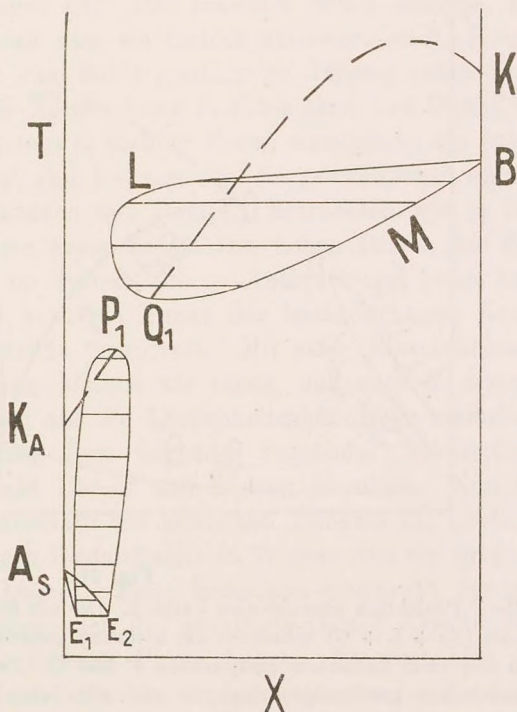


Fig. 2 a.

den Schmelzpunkt des anderen Stoffes, es ist aber keine stabile, kontinuierliche mit Fest koexistierende Zweiphasenlinie vorhanden. Dieser Umstand hat nun folgende experimentell wichtigen Eigentümlichkeiten zur Folge. Wenn wir bei gegebenem Volumen unterhalb des ersten kritischen Endpunktes mit mittleren Wassermengen arbeiten, ist in gegebenem Zweikomponentensystem durch die Temperatur allein der Zustand immer eindeutig bestimmt. Wenn wir auch innerhalb gewisser Grenzen die Wassermenge variieren, so wird sich im stabilen binären System bei derselben Temperatur doch stets der gleiche Zustand (gleicher Dampfdruck, gleicher gesättigter Dampf,

gleiche gesättigte Lösung) einstellen, und variabel ist nur das Mengenverhältnis zwischen Dampf und flüssiger Lösung.

Anders im Gebiet zwischen den beiden kritischen Endpunkten. Hier existieren nur zwei Phasen, eine fluide Lösung und Fest, die Variabilität ist daher eine zweifache. Bei gegebener Temperatur und gegebenem Gesamtvolumen wird jede kleine Änderung in der

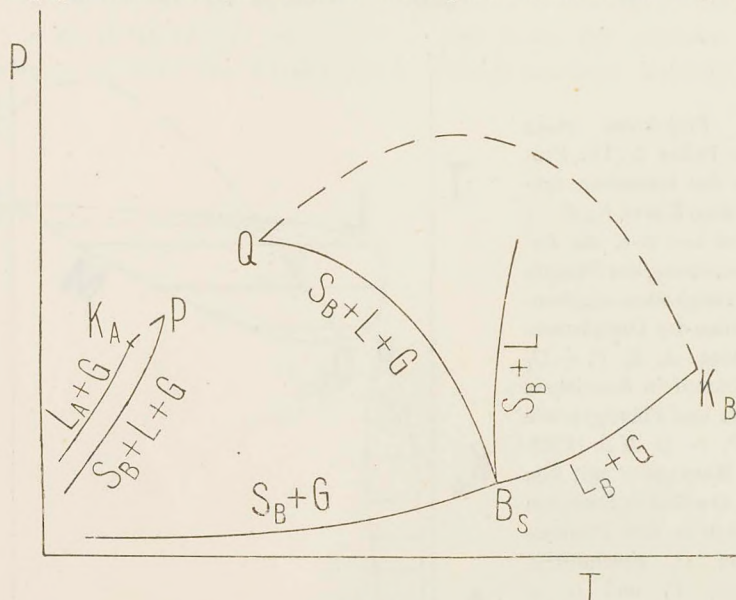


Fig. 2b.

P - T Projektion eines idealen Falles 2. Die mit fest koexistierende Zweiphasenlinie ($S_B + L + G$) schneidet die kritische (gestrichelte) Kurve $K_A P - Q K_B$ in den zwei kritischen Endpunkten P und Q . Zwischen P und Q sind daher stabil nur gasförmige Lösungen mit oder ohne Koexistenz von B möglich.

Alle übrigen Bezeichnungen wie Fig. 1b.

Wassermenge einen anderen Druck zur Folge haben. Man sieht sofort, daß in diesem Gebiet einerseits die Möglichkeit verschiedene Mineralien zu erhalten eine größere ist und andererseits die Reproduzierbarkeit gleicher Versuchsbedingungen eine schwierigere ist.

Das Auftreten dieses zweiten Typus ist offenbar an folgende Bedingungen geknüpft. Die Flüchtigkeit der beiden Komponenten muß sehr verschieden sein, die Löslichkeit des schwerflüchtigen Bestandteiles muß in der Nähe des kritischen Punktes der leichtflüchtigen Substanz noch gering sein.

Die kritische Temperatur und der kritische Druck eines Stoffes werden durch gelöste Substanzen erhöht. Die Erhöhung der kriti-

schen Temperatur ist analog der Erhöhung des Siedepunktes und gleichfalls in sehr verdünnten Lösungen proportional der Anzahl gelöster Mole (CENTNERSZWER).

Wenn nun bei 370° und ca. 200 Atmosphären (kritische Daten des Wassers) die Löslichkeit eines Silikats in Wasser noch sehr gering ist, so wird die gesättigte Lösung wenig oberhalb dieser Werte selbst kritische Erscheinungen aufweisen müssen (sofern das richtige Volumen vorhanden ist). Das bedeutet nichts anderes, als wie wir vorhin sahen, daß nun ein Gebiet existieren muß, indem als stabiles Gebilde nur eine fluide (gasförmige) Lösung neben Fest koexistieren kann. Eine Entmischung in Flüssigkeit und Dampf ist in diesem Gebiet, wenigstens in stabiler Form, unmöglich; die fluide Phase ist aber ebensogut eine Lösung, wie die gewöhnlichen wässrigen Lösungen in Koexistenz mit Dampf. Betrachten wir in der Tat eine Löslichkeitskurve unter konstantem hohen Druck, wie das experimentell A. SMITS¹ im System Äther—Anthrachinon getan hat, so sehen wir, daß der kritische Punkt der leichtflüchtigen Komponente keine Diskontinuität hervorruft. Mit einer Einschränkung in quantitativer Beziehung, können wir sagen, daß auch in diesem Falle der kritische Punkt auf die Löslichkeitsphänomene einflußlos ist. Dieser Einschränkung liegt folgendes zugrunde. Bekanntlich wird im kritischen Punkt Dampf und Lösung identisch. Nun ist gewöhnlich erheblich unterhalb des kritischen Punktes die Löslichkeit eines schwerflüchtigen Bestandteiles in Wasser eine viel größere als im koexistierenden Dampf. Beim kritischen Endpunkt der gesättigten Lösung muß aber auch der gesättigte Dampf dieselbe Zusammensetzung wie die flüssige Phase haben. Es wird also im allgemeinen, kurz vor dem kritischen Endpunkt einerseits die Löslichkeit im Dampf zunehmen, andererseits die Löslichkeit in der flüssigen Phase abnehmen müssen. (Über die thermodynamische Bedingtheit dieser Erscheinung siehe A. SMITS.²)

Diese Erscheinung ist aber eine lokale, kontinuierlich verlaufende und thermodynamisch bedingte; und da die Löslichkeitskurven vom Schmelzpunkt des einen zum Schmelzpunkt des anderen Bestandteiles gehen, wird später wieder die Löslichkeit in der fluiden oder darauffolgenden flüssigen Phase (nach dem zweiten Endpunkt) mit steigender Temperatur zunehmen, sofern nicht Entmischungs-

¹ A. SMITS, Proc. Koninkl. Akad. Wet. Amsterd. 1911, p. 191.

² A. SMITS, Proc. Koninkl. Akad. Wet. Amsterd. 1911, p. 170.

gebiete vorliegen oder sekundäre exotherme Reaktionen stattfinden. Der kritische Endpunkt hat aber mit dem Lösungsphänomen als solchem und mit der Art des Bodenkörpers nichts zu tun, und es ist nicht richtig, wenn DÖLTER¹ dem kritischen Punkt des Wassers eine bedeutende Rolle bei der hydrothermalen Synthese zuschreiben will. Daß die Zeolithbildung oder überhaupt die Bildung wasserhaltiger Mineralien, bei höheren Temperaturen nicht so häufig sein wird als wie bei niedrigeren Temperaturen, ist selbstverständlich und hat seinen Grund im Ansteigen des Dissoziationsdruckes solcher Verbindungen mit der Temperatur. Die kritische Temperatur des Wassers hat auf diese Erscheinungen nicht nur theoretisch keinen Einfluß, sondern es sind auch tatsächlich mehrere wasserhaltige Silikate unter solchen Auspizien erhalten worden, die zum mindesten die Bildung in Gegenwart fluider Lösungen wahrscheinlich machen.

Wir wollen die Schmelzlinien (Löslichkeitslinien) die A. SMITS im System Äther—Anthrachinon bei verschiedenen Drucken erhalten hat, hier im Diagramm reproduzieren. Das System Äther—Anthrachinon entspricht prinzipiell einem System: Wasser—Silikat mit zwei kritischen Endpunkten.

Der erste kritische Endpunkt liegt bei 203° und 39.7 Atmosphären, der zweite kritische Endpunkt bei 247° und 62 Atmosphären.

Ordinate ist die Temperatur, Abszisse der Prozentgehalt an Anthrachinon. *P* ist der erste, *Q* der zweite kritische Endpunkt. Die Zahlen bei den Schmelzkurven bedeuten die konstanten Drucke in Atmosphären.

Man sieht, wie die Schmelzkurven zwischen 39.7 und 61 Atmosphären einen rückläufigen Teil aufweisen, während bei höheren Drucken diese durch die Gegenwart des ersten kritischen Endpunktes hervorgerufene Unregelmäßigkeit wieder verschwunden ist.

Ähnliche Erscheinungen, die also nur die quantitativen Verhältnisse betreffen, lassen sich in Systemen Silikat—Wasser erwarten.

Was den Unterschied in der Anzahl der Phasen betrifft (statt Flüssigkeit + Dampf nur eine fluide Phase), so ist dieser natürlich kein fundamentaler, sondern ein bloß experimentell wichtiger. Die Temperatur bei der im geschlossenen Gefäß (enthaltend flüssige Lösung, Dampf und Bodenkörper) entweder die flüssige Phase oder die Dampf-

¹ C. DÖLTER, Handbuch der Mineralchemie I, 1912, S. 603; Phys. Chem. Mineralogie 1905, S. 216.

phase verschwindet, hängt von der Menge des Wassers im Verhältnis zum Volumen ab.

Der eigentliche kritische Punkt wird nur dann erreicht, wenn bei dieser Temperatur gerade so viel Flüssigkeit wie Dampf vorhanden ist (kritisches Volumen). In jedem anderen Fall verschwindet der letzte Tropfen Flüssigkeit oder die letzte Spur Dampf bei einer,

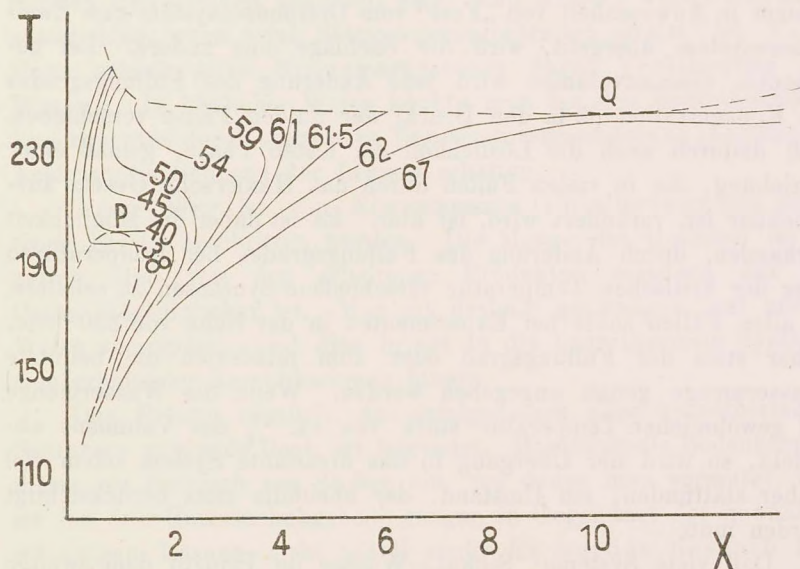


Fig. 3 nach A. SMITS.

Schmelzlinien (resp. Löslichkeitslinien) unter konstanten Drucken im System. Äther (leichtflüchtig) — Anthrachinon (schwerflüchtig). — T - X -Figur. — P = erster kritischer Endpunkt. — Q = zweiter kritischer Endpunkt. Die vollständig gezeichneten Kurven sind Schmelz- resp. Löslichkeitskurven unter konstantem Druck. Der konstante Druck ist für jede Kurve in Atmosphären angegeben.

von der kritischen Temperatur verschiedenen Temperatur. Im allgemeinen wird diese Temperatur niedriger sein, doch braucht der kritische Punkt nicht mit dem Maximalwert zusammenzufallen. Kurven, die den Übergang des Dreiphasensystemes (Fest, Flüssig, Dampf) in das Zweiphasensystem (Fest, Fluid) in Abhängigkeit vom Füllungsgrad angeben, sind z. B. von M. CENTNERSZWER¹ und P. NIGGLI² studiert worden. Es möge nochmals auf den Einfluß des Druckes

¹ M. CENTNERSZWER, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 427; **54** (1906), 303; **60** (1907), 441; **61** (1908), 356; **69** (1909), 81; **72** (1910), 72.

² P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 179.

hingewiesen werden. So lange man im binären System Flüssigkeit und Dampf hat, ist der ursprüngliche Füllungsgrad bei Anwesenheit gesättigter Lösungen ohne Einfluß auf den Druck. Die gesättigte Lösung hat bei gegebener Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck, der sich dadurch einstellt, daß das Mengenverhältnis zwischen Flüssigkeit und Dampf sich verschiebt. Sobald man aber im binären System in Anwesenheit von „Fest“ vom Dreiphasensystem zum Zweiphasensystem übergeht, wird die Sachlage eine andere. Bei gegebenem Gesamtvolumen wird jede Änderung des Füllungsgrades die Konzentration (d. h. den Druck) der fluiden Phase verschieben. Daß dadurch auch die Löslichkeit der festen Phase, gemäß einer Beziehung, die in vielen Fällen durch das HENRYSche Gesetz ausdrückbar ist, verändert wird, ist klar. Es ist daher die Möglichkeit vorhanden, durch Änderung des Füllungsgrades bei Temperaturen über der kritischen Temperatur verschiedene Synthesen zu erhalten. In allen Fällen sollte bei Experimenten in der Nähe von 350° oder höher stets der Füllungsgrad oder zum mindesten die benutzte Wassermenge genau angegeben werden. Wenn die Wassermenge bei gewöhnlicher Temperatur stark von ca. $\frac{1}{3}$ des Volumens abweicht, so wird der Übergang in das divariante System schon viel früher stattfinden, ein Umstand, der ebenfalls stets berücksichtigt werden muß.

Daß viele Systeme: Silikat—Wasser im Prinzip dem zweiten Typus angehören, kann als sichergestellt betrachtet werden. Dazu ist notwendig, daß die Löslichkeit bei ca. 370° in Wasser noch eine geringe ist; dies geht aber aus vielen diesbezüglichen Versuchen insbesondere von J. KÖNIGSBERGER (75. 79) mit Sicherheit hervor. Die Löslichkeit ist meistens so gering, daß der erste kritische Endpunkt nicht sehr verschieden vom kritischen Punkt des Wassers sein wird. (Meist wohl nur in der Größenordnung von Graden.)

Der zweite kritische Endpunkt, der ebenfalls existieren sollte, wenn keine Entmischungen oder Zersetzungen stattfinden, wird aller Wahrscheinlichkeit nach bei sehr hohen Drucken liegen und es ist uns bis jetzt kein Beispiel bekannt, in dem er erreicht wurde. Daß es auch vermutlich Systeme Silikat—Wasser gibt, die dem ersten Typus angehören (wie z. B. Alkalisilikat—Wasser) haben wir schon erwähnt. Ein solches System ist von dem einen von uns (MOREY) untersucht worden und wird demnächst mitgeteilt werden.

In Zusammenfassung unserer Erläuterungen können wir sagen,

daß die Systeme Silikat—Wasser auch bei Temperaturen über der kritischen Temperatur des Wassers sich prinzipiell nicht von wässrigen Lösungen bei Zimmertemperaturen unterscheiden. Wenn wir daher mehrere schwerflüchtige Komponenten in Betracht ziehen, so werden die stabilen Auskristallisationen, genau wie bei den VAN'T HOFF'schen Untersuchungen über ozeanische Salzablagerungen, durch die relative Unlöslichkeit bestimmt sein. Ein Kristall würde sich dann ausscheiden, wenn seine Sättigungskonzentration erreicht ist. VAN'T HOFF erhielt seine Mineralparagenesen durch Verdampfung des Wassers. In ähnlicher Weise könnte man bei den hydrothermalen Experimenten durch sukzessive Temperaturverminderung (Abkühlung) Auskristallisation aus der Lösung erhalten.

Dieser Weg ist von KÖNIGSBERGER (75) allerdings mit negativem Erfolg beschritten worden. Die Menge des Gelösten ist so gering, daß von den erhaltenen Produkten meistens nur der Quarz identifizierbar ist. Man ist deshalb gezwungen, auf andere Weise vorzugehen, und dies bringt in die hydrothermale Synthese eine erhebliche Komplikationen hinein.

Das Prinzip nämlich, das infolgedessen allen hydrothermalen Synthesen zugrunde liegt, ist folgendes. Man führt als Bodenkörpermasse ein Gemisch von Stoffen ein, von denen man vermutet, daß sie bei den Untersuchungsbedingungen in Gegenwart der gewählten wässrigen Lösung nicht stabil sind. Es werden deshalb Reaktionen stattfinden, die dahin tendieren, die stabilen Bodenkörper zu bilden. Wenn der diese Reaktionen begleitende Energieverlust der maximale ist, so werden sich die Paragenesen von denen nicht unterscheiden, die man bei reeller Auskristallisation aus der übersättigten Lösung in den speziellen Bedingungen erhalten würde. Die Bodenkörpermasse ist aber als solche ein so kompliziertes System, daß wir von vornherein nicht annehmen dürfen, stets die stabilen Produkte zu bekommen.

In der Tat sind mehrfach Kristalle gebildet worden, von denen wir wissen, daß sie unter den gegebenen Bedingungen nur metastabil sein können. (Beispielsweise wohl Tridymit.)

Als ursprüngliche Bodenkörper wurden entweder die amorphen Komponenten oder natürliche Mineralien in Gegenwart zusammengesetzter Lösungen benutzt. Bei gleicher Bruttozusammensetzung des Systemes muß der stabile Zustand natürlich der gleiche sein, nicht aber der unter gewissen Bedingungen erreichte metastabile Endzustand. Es ist beispielsweise, gemäß den Konstitutionsverhält-

nissen der Silikatmineralien zu erwarten, daß, wenn wir Mineralien benutzen, als scheinbar haltbare Kristalle die ersten Abbauprodukte erscheinen können. Die Anwendung amorpher Ausgangsprodukte scheint uns deshalb vorgezogen werden zu müssen, obschon hier das undefinierte Verhalten solcher Stoffe Wasser gegenüber in Frage kommt. Aber auch hier könnte das Endresultat ein verschiedenes sein, je nachdem, ob man z. B. Tonerdehydroxid und Alkalisilikat oder Kieselsäureanhydrid und Alkalialuminat benutzt. Während somit die stabilen Endstadien bei gleicher Bruttozusammensetzung und gleichen äußeren Bedingungen naturgemäß vom Ausgangsprodukt unabhängig sein sollten, kann der beobachtete Zustand eine solche Abhängigkeit zeigen, weil der Reaktionskomplex in der Bodenkörpermasse ein anderer ist.¹

Da wir uns bei der hydrothermalen Synthese meistens nicht auf die auf der Lösung durch Abkühlung erhaltenen Produkte stützen können, sondern die Bodenkörperreaktionen mit in Betracht ziehen müssen, und da die meisten bis jetzt erhaltenen Mineralien auf diesem Wege gebildet wurden, ist das Vorkommen metastabiler Produkte zu erwarten.² Es ist aber nicht richtig, von vornherein zu sagen, daß alle aus der Bodenkörpermasse gebildeten Kristalle metastabil seien, denn auch dort ist die Tendenz vorhanden, die stabilen Produkte zu bilden. Und es gibt gewisse Befunde, wie die stetige Reproduzierbarkeit, sowie Überlegungen, die sich auf die Kenntnis anderweitig erworbener Daten stützen, die für viele Synthesen zum mindesten die Wahrscheinlichkeit der Stabilität nahe legen. Dennoch scheint es uns verfrüht, Diagramme mit Stabilitätsfeldern zu zeichnen.

Eine weitere Komplikation kommt bei den hydrothermalen Synthesen dadurch in Rechnung, daß wir die Bildungstemperatur nicht genau wissen, weil einzelne Kristallisationen schon bei der Erhitzung oder erst später bei der Abkühlung stattfinden können. Doch scheint uns dieser Einfluß etwas überschätzt worden zu sein, weil man die Abkühlung sehr schnell vornehmen kann, und weil die bei der Erhitzung erhaltenen und später metastabil gewordenen

¹ Die Reaktionen der Bodenkörpermasse werden ja natürlich auch auf dem Wege über Lösungen stattfinden, allein diese partiell stark übersättigten reagierenden Lösungen werden auf das Gebiet der Bodenkörpermasse beschränkt sein.

² Darauf hat mit Nachdruck zuerst J. KÖNIGSBERGER (75) aufmerksam gemacht. Übrigens können natürlich auch aus der Lösung direkt metastabile Produkte auskristallisieren.

Mineralien sich bei genügend langer Zeitdauer der konstanten Temperatur in die stabilen umwandeln sollten, sofern solche Zustände nicht, in Verbindung mit den vorhin erwähnten Beziehungen, sehr lange haltbar sind.

Der Umstand, daß von den bereits ausgeführten Synthesen die Untersuchungstemperaturen und -drucke nicht genügend bekannt sind, ist natürlich zur Gewinnung einer Übersicht sehr störend. Das ist aber kein prinzipieller Mangel, sondern bloß eine Frage der technischen Geschicklichkeit. Die Temperatur kann mit genügender Genauigkeit dadurch bestimmt werden, daß man das Thermo-element in ein longitudinales kleines Loch in die Wand der Bombe hineinführt.

Auch der Messung des Druckes scheint kein grundsätzliches „non possumus“ entgegen zu stehen. Sehr oft werden aber, wenigstens vorläufig, Temperaturmessungen auf ca. 10^0 genau genügend sein, wenn man zugleich den Füllungsgrad kennt.

Wir sprachen bis jetzt nur von Silikaten und wässerigen Lösungen ohne Zusatz von besonderen Mineralisatoren. Wenn wir nun beispielsweise Kohlensäure, Flußsäure oder Salzsäure als solche oder in Form ihrer Salze zufügen, so vermehren wir die Zahl der leichtflüchtigen Komponenten, denn auch CO_2 oder HCl oder HF sind relativ leichtflüchtig. Das Verhalten solcher Systeme kann noch dadurch kompliziert werden, daß die Zusätze in besonderer Weise auf das Dissoziationsgleichgewicht der Silikate wirken können.

Über die Dissoziationsverhältnisse in wässriger Lösung oberhalb 306^0 ist übrigens im allgemeinen noch sehr wenig bekannt. Die bis jetzt vorhandenen Versuche zeigen aber alle, daß mit steigender Temperatur der Grad der Ionisation abnimmt und zugleich für verschiedene Salze des gleichen Iontypus ein angenähert gleicher wird.¹ Noch weniger ist über die hydrolitische Dissoziation der Silikate bei diesen Temperaturen bekannt.

In allen Fällen wird der Haupteinfluß dieser Zusätze der der Löslichkeitsverschiebung sein. So scheint beispielsweise aus einem Versuch von MÜLLER und KÖNIGSBERGER (79) hervorzugehen, daß Natriumcarbonat orthoklasfällend wirkt. Daß Zusätze von HCl und HF ebenfalls die Löslichkeitsverhältnisse stark verschieben, ist ohne weiteres ersichtlich; das Lösungsmittel ist dann eben ein anderes geworden.

¹ A. A. NOYES, Public. Carneg. Inst. Nr. 63; *Zeitschr. phys. Chem.* 70 (1910), 335.

C. Überblick über die bereits vorhandenen Synthesen.

Wenn wir die bis jetzt vorliegenden hydrothermalen Synthesen im Zusammenhang betrachten, so müssen wir uns dessen erinnern, was wir in der Einleitung und im theoretischen Abschnitt darlegten. Mit Ausnahme einiger Versuche von BAUR und KÖNIGSBERGER liegt wenig systematisch durchgeführte Arbeit vor. Wir könnten den heutigen Stand der Kenntnisse auf dem Gebiet der hydrothermalen Silikatsynthese vergleichen mit dem ersten Stadium der Aufnahme einer topographischen Karte in einem neu entdeckten Land. Einige markante Punkte, sowie Gebiete längs leichtzugänglicher Routen sind bekannt. Sie gestatten uns über die Konfiguration des Gebietes einen allgemeinen Überblick zu erlangen, ohne daß wir über die Einzelheiten viel wissen. Zudem ist die Genauigkeit der Daten noch vollständig von den Hilfsmitteln abhängig, die dem Beobachter zur Verfügung standen.

Es ist nun aber das Gebiet der hydrothermalen Silikatsynthese, die ja den Zweck verfolgt, die aus wässerigen Lösungen bei höheren Temperaturen sich bildenden Silikatassoziationen zu studieren, von so hoher petrologischer Bedeutung, daß es sich wohl lohnt einige allgemeine Gesichtspunkte, die bereits erhalten werden konnten, geltend zu machen. Bedenken wir dabei stets, daß wir aus früher dargelegten Gründen über die reelle Stabilität der erhaltenen Mineralien nichts aussagen können. Wir benutzen daher den neuerdings eingeführten Begriff „haltbar“ um anzudeuten, daß die betreffenden Mineralien wohl unter gleichen Bedingungen reproduzierbar dargestellt werden können, daß aber die reelle Stabilität nicht sicher festgelegt ist.

Eine Betrachtung der hier zum erstenmal im Zusammenhang sich findenden Daten zeigt übrigens, daß die Diskrepanz der verschiedenen Beobachtungen nicht ganz so groß ist, wie oft behauptet wird. Im Gegenteil, die Beobachtungen verschiedener Autoren bestätigen die Haltbarkeit einer ganzen Anzahl von Mineralien unter hydrothermalen Bedingungen. Daß es noch viele Punkte gibt, die einer Aufklärung harren, ist selbstverständlich. Man muß beim Studium der Literatur auch unterscheiden zwischen den jeweiligen immer wieder darstellbaren Mineralien und den nur „zufällig“, unter ganz besonderen Bedingungen erhaltenen Verbindungen. Den Analysen der betreffenden Stoffe darf man kein zu großes Gewicht beilegen, da es wohl schlechterdings unmöglich ist, die kleinen Kristalle voll-

kommen rein auszulesen. Immerhin muß bemerkt werden, daß einige der Analysen der französischen Forscher sehr gut mit der Mineralzusammensetzung übereinstimmen, die das Mineral auch optisch repräsentiert. Andere Formeln, wie z. B. $8\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{O}$ klingen ziemlich unwahrscheinlich. Auch manche Bezeichnungen, wie z. B. Natron-Thomsonit, Kalinephelinhydrat sind nur mit Vorsicht zu gebrauchen, da man über die reelle Verwandtschaft dieser Mineralien mit Thomsonit oder Nephelin nichts weiß.

Aus den Versuchen von LEMBERG (10. 26. 31. 40. 41), DÖLTER (43) und THUGUTT (54. 56) ist ersichtlich, daß bei 100—200° Zeolithe oder zeolithähnliche Substanzen, sowie Nephelinhydrate leicht darstellbar sind. Solche zeolithartige Substanzen entstehen bei diesen Temperaturen auch aus den wasserfreien höheren Alumosilikaten, besonders dann, wenn alkalische Lösungen auf sie einwirken. Die große Zahl von Experimenten, die LEMBERG und THUGUTT mitteilten, und die wir nur sehr gekürzt wiedergeben können, zeigen ferner, daß die Alkalien der Lösung sehr leicht gegen die Alkalien der ursprünglichen Verbindung austauschbar sind. Die dabei entstandenen Verbindungen der Sodalith-Cancrinit-Noseangruppe sind bei diesen Temperaturen oft wasserreicher als die natürlichen Mineralien und unterscheiden sich auch kristallographisch von ihnen.

Mit steigender Temperatur nimmt naturgemäß die Zahl der wasserhaltigen Verbindungen, die gebildet werden können, ab. Diese Abnahme hat aber nichts mit dem kritischen Punkt des Wassers zu tun. In der Tat sind auch manche wasserhaltige Silikate unter Bedingungen erhalten worden, die für ihre Auskristallisation oberhalb 400° sprechen. Es scheint im Gegenteil, daß ungefähr zwischen 300 und 550° die Paragenesen, was die Art der Mineralien betrifft, von Temperatur und Druck wenig abhängig sind. Immerhin erhielten FRIEDEL, CH. und G. (47. 50) bei ca. 500° ein „Noseanhydrat“, wenn die Bombe dicht schloß (hoher Druck) und Nosean, mit dem gewöhnlichen kleineren Wassergehalt, wenn das Lösungsmittel entweichen konnte (geringer Druck). In diesem Gebiet sind die am leichtesten darstellbaren Mineralien Quarz, Albit, Orthoklas und Analcim. Die Darstellung dieser Substanzen ist so oft reproduziert worden, daß wohl darüber kein Zweifel bestehen kann, daß sie in der Natur unter ähnlichen Bedingungen entstehen können. Weniger häufig wurden gleichzeitig die z. T. in der Natur mit ihnen vergesellschafteten Mineralien, wie Hornblende, Diopsid, Ägirinaugit, Wollastonit, Muskowit, Biotit(?), Pyrophyllit, Andalusit(?), Chlorit,

Pektolith, Brucit, Magnetit, Hämatit, Korund, Diaspor usw. erhalten. Über die Abhängigkeit der Bildung der Feldspäte, Quarz und Analcim (resp. „Kalinophelinhydrat“) von der Zusammensetzung liegen im großen und ganzen übereinstimmende Beobachtungen von FRIEDEL (59) und BAUR (71. 78) vor.

Weniger wissen wir über die relative Haltbarkeit der Feldspatstellvertreter. Leucit ist z. B. von MEUNIER (16) bei Rotglut unter Atmosphärendruck von H_2O dargestellt worden, ferner von FRIEDEL (44) in geschlossenen Gefäßen, wenn sie von Muskowit ausgingen. Die Darstellung von Nephelin ist öfters gelungen, wenn die Mischung arm an SiO_2 war. Besonders aber sind es wieder die Versuche mit Muskowit, die in reproduzierbarer Weise Nephelin ergaben. Abgesehen davon, daß bei der Zersetzung von Mineralien, der Konstitution gemäß die ersten Zersetzungsprodukte gebildet werden können, ist auch, wenn wir diesen Gedanken fallen lassen, die Bildung dieser beiden Feldspatoide unter hydrothermalen Bedingungen nur bei speziellen (besonders in alkalireichen Systemen oder niederen Drucken) Verhältnissen gelungen. Weit häufiger entstanden in einem großen Konzentrationsbereich die Feldspäte selbst. Die Bildung von Sodalith, Nosean und Cancrinit bei hohen Temperaturen (um 500°) ist besonders deshalb von Interesse, weil die reinen Alkaliglieder dargestellt werden konnten, während in den natürlichen Vorkommnissen oft CaO eintritt.

Vom Standpunkt der Stabilität aus interessant ist das mehr zufällige Auftreten von Chalcedon, Tridymit und Christobalit an Stelle von Quarz, während es doch FENNER (81) gelungen ist, alle diese Formen der Kieselsäure hydrothermal in Quarz überzuführen. Das System SiO_2 ist aber ein so kompliziertes, und die metastabilen Verhältnisse noch so im Dunkeln, daß uns solche accidentelle Synthesen nicht verwundern müssen.¹

In der Natur sind ähnliche Bedingungen, wie sie bei der hydrothermalen Synthese herrschen, besonders in folgenden Prozessen verwirklicht: Abkühlung von Erstarrungsgesteinen unter pneumatolytischen Nachschüben, pneumatolytische Gangbildungen, Entstehung von Mineralklüften und Adern, hydrothermale Metamorphose.

¹ Wir möchten hier nicht verfehlen auf die Theorie von H. SMITS, *Zeitschr. phys. Chem.* 76 (1911), 241; 82 (1913), 657 usw. aufmerksam zu machen, die, wenn sie auf die einzelnen Systeme ausgebaut ist, sicherlich unsere Kenntnis der Beziehungen der metastabilen Phasen untereinander erheblich bereichern wird. (Siehe auch R. RICKE, K. ENDELL und A. SMITS.)

Im großen und ganzen sieht man eine weitgehende Übereinstimmung dieser Paragenesen mit den künstlichen. Es muß bemerkt werden, daß man bei den bis jetzt vorhandenen hydrothermalen Synthesen hauptsächlich von alkalischen Mischungen ausging, und daß die Mineralien der Epidot-Zoisitgruppe bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck noch nicht dargestellt sind.

Die Zeolithisierung, Analcimisierung, Cancrinitbildung der alkali-reichen Eruptivgesteine entspricht offenbar zum Teil einer hydrothermalen Umwandlung. In pneumatolytischen Gangbildungen, sowie in Mineralklüften und Adern sind ferner die Mineralien Quarz, Albit, Orthoklas, Glimmer, Chlorit, Hämatit usw., die ja alle hydrothermal bei höheren Temperaturen dargestellt wurden, die gewöhnlichsten. Daß hier die Sodalit-Nosean-Cancrinitglieder sowie Leucit, Nephelin, Analcim sehr selten auftreten, liegt wohl im großen Kieselsäuregehalt der meisten natürlichen Lösungen, der sich in der häufigen Bildung des Quarzes äußert. Für metamorphe Prozesse sind die hydrothermalen Synthesen insofern von Bedeutung, daß sie zeigen, daß die Feldspäte in Gegenwart wässriger Lösungen schon bei ca. 300—500° gebildet werden können. Da man viele metamorphe Gesteine kennt, bei denen die Feldspäte in wasserhaltige Mineralien umgewandelt sind, scheint das dahin zu deuten, daß die Temperaturen der Metamorphosen oft niedriger sind, als man bisweilen annimmt. Alle diese Ergebnisse sind nur qualitativ, ein quantitatives Studium der Beziehungen hat ja eben erst begonnen. Immerhin ist diese qualitative Übereinstimmung eine sehr gute und petrologisch wichtige. Vom Standpunkt der Gang- und Aderbildungen aus ist der Einfluß kohlen säurehaltigen Wassers auf die Auskristallisation von Einfluß. In dieser Richtung arbeiteten besonders J. KÖNIGSBERGER und W. MÜLLER (75. 79). Allein ihre Folgerungen sind nicht einwandfrei und stehen zum Teil mit ihren Experimenten selbst im Widerspruch. Die Hydrolyse der Silikate, von der KÖNIGSBERGER und MÜLLER sprechen, wird wohl vorhanden sein, in was für einem Maße ist aber noch nicht bekannt. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Metasilikate weitgehend hydrolytisch gespalten, wobei sich aber das SiO_2 in kolloidaler Form vorfindet. Diese Befunde sind von vornherein nicht auf Salze anderer Kieselsäuren oder event. Kieselaluminiumsäuren übertragbar, ebensowenig auf Versuche unter anderen Bedingungen, weil die durch Hydrolyse entstandene Kieselsäure nicht immer kolloidal zu sein braucht. Dann würde eine ganz andere (nämlich die wirkliche) Dissoziationskonstante der Kieselsäure in

Rechnung kommen, über deren Größe wir keine Anhaltspunkte haben. Eine scheinbare sehr rasche Zunahme der Azidität der Kieselsäure, wie sie KÖNIGSBERGER aus seinen Versuchen herleitet, braucht daher nicht unbedingt einer ebenso starken, wirklichen Aziditätszunahme zu entsprechen. KÖNIGSBERGER schreibt auch die Ausfällung von Quarz bei der Abkühlung der Einwirkung der Kohlensäure auf das hydrolytische Gleichgewicht zu, allein aus den von ihm mitgeteilten Daten ist das kaum ersichtlich, da sich einerseits im Filtrierrohr bei Abwesenheit von CO_2 ganz beträchtliche Mengen Quarz bildeten und andererseits von ihm auch Versuche registriert werden, die bei Anwesenheit von CO_2 keine Ausscheidungen ergaben. Mehr von Bedeutung scheint der basische Anteil des NaHCO_3 zu sein.

Wir sind absichtlich in unseren zusammenfassenden kurzen Betrachtungen nicht so weit gegangen, als man vielleicht auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmateriales gehen könnte. Denn auch hier sind schon manche quantitative Beziehungen ersichtlich und zum Teil von den Autoren selbst behandelt worden. Allein diese Seite des Problems, und das ist die wichtigste, verlangt noch ein sehr intensives Studium, und es ist ja gerade der Zweck der nachfolgenden Bibliographie den weiteren Forschungen in quantitativer Richtung als Unterlage zu dienen. Wir wollen nochmals darauf hinweisen, daß infolge der speziellen Löslichkeitsverhältnisse und der daraus folgenden Mitberücksichtigung der Bodenkörperreaktionen, diese Untersuchungen nicht einfach und vor allem in bezug auf die Stabilität nicht überzeugend sind. Das Studium der hydrothermalen Silikatbildung ist aber von so großer petrologischer Wichtigkeit, daß man dennoch versuchen muß, auf dem Wege einer Kombination der Filtriermethode mit der Methode der Bodenkörperreaktionen unsere Kenntnis dieser Beziehungen zu erweitern.

Zusammenfassung und Schluß.

Wenn auch eine Reihe von Daten über hydrothermale Synthesen vorliegen, so fehlen doch sichere quantitative Beziehungen noch vollständig. Ferner sind oft Mineralien von demselben Autor nur einmal und in nicht reproduzierbarer Weise erhalten worden, so daß wir, da zugleich oft die Versuchsbedingungen ungenügend festgelegt wurden, über deren Bildungsbedingungen, wenn sie überhaupt stabiler Art sind, nichts wissen. In der Tat zeigt nun die nachfolgende Zusammenstellung der Versuchsergebnisse, daß nur die

Mineralien mehrfach und unabhängig voneinander dargestellt worden sind, welche wie Quarz und die Feldspäte offenbar einen großen Existenzbereich haben. Da alle erhaltenen Kristalle klein waren, ist die Identifikation in sehr vielen Fällen unsicher. Wenn wir die Namen, die ihnen die Autoren gaben, mitteilten und benutzten, so übernehmen wir natürlich keine Verantwortung dafür. Die (?) zeigen nur Fälle an, wo die Autoren selbst größeren Zweifel in der Identifikation hatten.

Theoretisch ist die hydrothermale Synthese durch die Löslichkeitsbeziehungen bestimmt. Allein, da metastabile Phasen in solchen Prozessen oft auftreten können, sind diese Beziehungen von vornherein nicht einfacher Art. Dazu kommt noch der Umstand, daß zumeist die Bodenkörperreaktionen in Betracht gezogen wurden, die, wie a priori zu erwarten ist, in hohem Maße Anlaß zur Bildung metastabiler Produkte geben können. Es spielt also auch bei der hydrothermalen Synthese die Reaktionskinetik eine große Rolle. Der Einfluß des kritischen Punktes des Wassers ist nur ein geringer; doch zwingen uns die kritischen Erscheinungen dazu, den Füllungsgrad sowie Temperatur und Druck während der Versuchsbedingungen sorgfältig zu kontrollieren.

Die hydrothermale Silikatsynthese hat mit vielen Schwierigkeiten zu kämpfen, die nicht leicht überwunden werden können. Umsomehr werden nur Untersuchungen, die man mit den besten Meßmethoden und der größten Sorgfältigkeit unternimmt, unsere Kenntnis der wirklichen quantitativen Beziehungen zwischen den in Frage kommenden Mineralien fördern.

In der nachfolgenden Bibliographie sind die Arbeiten chronologisch geordnet. Eine nach Mineralien geordnete Tabelle findet sich am Schlusse der Bibliographie, sie mag die Auffindung einer bestimmten Arbeit erleichtern.

D. Bibliographie.

1845. (1) SCHAFFHÜTL (Münchener gelehrte Anzeigen 1845, S. 557).

Darstellung von kristallisiertem Quarz im papianischen Topf durch Erhitzen von gelatinöser Kieselsäure mit Wasser.

1848. (2) WÖHLER, FR. (zitiert durch BUNSEN), Ann. d. Chem. Pharm. (LIEBIG) 65, 80.

Apophyllit wurde durch Erhitzen mit Wasser bei 180—190° unter 10 bis 12 Atmosphären Druck umkristallisiert.

1851. (3) SÉNARMONT, H. DE, Ann. chim. phys. [3] 32, 142—145.

Benutzte Glastuben, die sich zum Teil in Stahlbomben befanden. Gelatinöse Kieselsäure + kohlen säurehaltiges oder HCl-haltiges Wasser ergab bei 200—300° Quarz in sechsseitigen gestreiften Prismen mit Pyramidenbegrenzung. Wenn in Lösung sich auch Natriumbicarbonat neben CO₂ und etwas Realgar befand, entstand nur sehr wenig Quarz.

1855. (4) MASCHKE, O., Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 7, 438—442.

Teilt aus seinen im Erdmann Werther Journal für praktische Chemie, Bd. 61, Heft 1, veröffentlichten Versuchen folgendes mit: Wenn mit Lösungen versetzte zugeschmolzene Glasröhren auf dem Wasserbad erhitzt wurden, schied sich immer eine durchsichtige in Alkalien und Säuren unlösliche Substanz ab, die als Quarz angesprochen wird. Abdunsten von Kieselsäuresolen ergab Opal.

1857. (5) DAUBRÉE, Ann. des mines [5] 12, 289—326.

Erhitzung der Substanzen in Glastuben, die in Stahlbomben eingeschlossen waren. Innen und außen Wasser. Glas mit wenig Wasser bei 400° gab eine weiße poröse Masse, die Quarz, Chalcedon und Wollastonit(?) enthielt. Die zurückbleibende Lösung enthielt SiO₂ 37% Na₂O 63% K₂O Spur, ungefähr entsprechend 3 Na₂O · 2 SiO₂.

Feldspat, in Obsidian eingebettet, war nicht merklich angegriffen. Augit und Muskowit für sich mit Wasser erhitzt waren scheinbar unverändert, besaßen aber einen Quarzkranz (vermutlich durch Zersetzung der Glastube).

Wenn Thermalwasser von Plombières, das viel Kalisilikat enthält, 2 Tage lang in der Glastube erhitzt wurde, ergab sich eine starke Kristallisation von Quarz, der aus dem Kalisilikat entstammen soll.

Kaolin + Thermalwasser von Plombières = Feldspat + etwas Quarz. Konzentriertes Thermalwasser von Plombières, erhitzt in der Glastube, griff diese stark an, unter anderem wurden grüne Kriställchen gebildet von der Zusammensetzung: SiO₂ 51% CaO, 26% FeO, 22% MgO Spur, die als Diopsid-augit angesehen wurden.

Holz ähnlich mit Wasser behandelt gab eine schwarze anthracitähnliche Masse.

DAUBRÉE in „Etudes Synth. Geol. Exp. Paris 1879, p. 154—179 beschreibt die gleichen Experimente unter Beigabe kristallographischer Abbildungen der erhaltenen Mineralien. Er spricht hier auch von einem dritten Mineral, das in der weißen Zersetzungsmasse des Glases gefunden wurde und das die Zusammensetzung und das Aussehen von Pektolith hatte; keine kristallogr. Einzelheiten davon.

1861. (6) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H. DE, Ann. chim. et phys. [3] 61, 309—341.

Verdampfungsversuche mit Bauxit und Na(OH). Resultate nicht sehr bestimmt. Will unter anderem Korund erhalten haben.

1862. (7) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, H. DE, Compt. rend. 54, 324—327.

Lösungen von Kaliumsilikat und Natriumsilikat in Glastuben auf 170° erhitzt ergaben hexagonale Tafeln, optisch einachsig, mit der Zusammensetzung SiO₂ 44.7. Al₂O₃ 21.5. CaO 0.9. Na₂O 5.5. K₂O 8.6. H₂O 19.7. Levyn. Die zurückbleibende Lösung enthielt weder Al₂O₃ noch SiO₂ in bemerkenswerten Mengen.

Ein gleiches Gemisch auf höhere Temperatur erhitzt gab nur wenig Levyn, aber sehr viel (?) Quarz. In diesem Falle war die Lösung reich an Natrium- und Kalialuminaten.

Gemische von Kaliumsilikat, Kalialuminat + H_2O ergaben bei 200° in Glastuben erhitzt ein kristallines Mineral von der Zusammensetzung: SiO_2 34.1. Al_2O_3 28.9. K_2O 24.8. H_2O 11.5. Kaliumittnerit (?). Ein Gemisch von Kaliumsilikat und Bariumaluminat ergab unter gleichen Bedingungen ein kristallines Produkt von der Zusammensetzung SiO_2 35.3. Al_2O_3 10.2. BaO 30.0. K_2O 5.8. H_2O 18.9. Barium-Kaliumalumosilikat (wasserreich).

1872. (8) MASCHKE, O., Annal. Phys. Chem. (POGGENDORFF) [5] 25, 549—578.

Wässrige Lösungen von $Na_2O \cdot 4SiO_2$ wurden in zugeschmolzenen Glasröhren bei 175 — 180° behandelt. Die restierende Lösung war alkalisch. Im feinkörnigen Niederschlag spießige Kristalle und knollenförmige Ansammlungen. Die knolligen Ansammlungen = wasserhaltige Kieselsäure. Ebenso sollen die spießigen, doppelbrechenden Kristalle kristallisiertes Kieselsäurehydrat sein.

An den Wandungen der Glasröhre waren ebenfalls Knollen, deren Kern kristallisiertes wasserfreies SiO_2 , deren Hülle ein anderes als das oben beschriebene kristallisierte Hydrat sein soll. Der Kern wird als viel Tridymit + wenig Quarz angesprochen. Die Knöllchen sollen während der Abkühlung ausgeschieden worden sein.

Bei 195 — 205° mehr Quarz als Tridymit.

1873. (9) CHRUSTSCHOFF, K. VON, Am. Chemist. 3, 281—286.

Benutzte dialysierte kolloidale Kieselsäure. Erhitzt mit Wasser in Glastuben für 10—14 Tage bei 250° . Erhielt Kristallpulver. Dichte 2.66—2.80. Hexagonal. Vermutlich Tridymit. Bei 350° für 10—14 Tage in mit Gold ausgekleidetem Stahlrohr ebenso (?) Tridymit. Dichte 2.25—2.81.

1876. (10) LEMBERG, J., Zeitschrift deutsch. geol. Ges. 28, 519—621.

Viele Versuche mit Zeolithen und Kaolin bei 100° und in Glastuben bei 180 — 195° mit wässrigen Salzlösungen, um die Ersetzung des Alkali der Mineralien durch das des gelösten Salzes, sowie die Umwandlungen der kaolinartigen Substanzen zu studieren. Die meisten Produkte waren amorph oder kryptokristallin. Leucit 18 Stunden mit wässriger $NaCl$ -Lösung auf 180 bis 195° erhitzt ergab ein Produkt von der Zusammensetzung des Analcimes, das mit K_2CO_3 -Lösungen wieder die Leucitzusammensetzung regenerierte. Die Ersetzung war schwieriger, wenn der Leucit zuerst geglüht wurde. Das Mg von $MgCl_2$, sowie das Ca von $CaCl_2$ ersetzen bei 100° K und Na der Mineralien nur partiell. Nephelin ist ziemlich resistenzfähig. Viele Versuche mit Zeolithen und Salzlösungen aus denen geschlossen wird, daß Natrolith, Skolezith und Mesolith ineinander umwandelbar sind. Kaolin und Tonerdehydrate ergaben mit Alkalisilikatlösungen bei 180 und 100° „amorphe Verbindungen“.

1879. (11) FRIEDEL, CH. SARASIN, E. (Bull. soc. min. fr. 2, 113—117).

Zwei Experimente werden beschrieben, in denen ein Gemisch von KOH und $Al(OH)_3$ (gefällt) mit großem Überschuß von gelatinöser SiO_2 nebst Wasser unterhalb Dunkelrotglut erhitzt werden. Das erste Experiment (Erhitzungsdauer 18 Stunden) ergab kl. hexagon. Kristalle mit den Flächen $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$,

(01 $\bar{1}$ 1). Quarz. Im zweiten Experiment (Erhitzungsdauer 38 Stunden) entstanden viel größere Kristalle (0.5 mm lang, 0.1 mm dick). Die sechs Prismenwinkel konnten goniometrisch gemessen werden. Hexagon. Prisma, horizontal gestreift. Ungleiche Entwicklung von (10 $\bar{1}$ 1) und (01 $\bar{1}$ 1). Einige Kristalle zeigen spitzere Rhomboeder als (10 $\bar{1}$ 1). Auch seltenere Flächen zugegen. Mikrophotographien finden sich vor.

1879. (12) FRIEDEL, CH., SARASIN, E. (Bull. soc. min. fr. 2, 158—161).

Temperatur unterhalb Dunkelrotglut. Erhitzungsdauer 36 Stunden. K_2SiO_3 , wenig KOH und ein Niederschlag, erhalten durch Zufügen von $AlCl_3$ zu K_2SiO_3 , wurden zusammen mit Wasser erhitzt. Produkt wird als Quarz + Orthoklas angesehen. Dieselben Orthoklaskristalle sollen auch schon vereinzelt in (11) erhalten worden sein.

Orthoklas. Die wahrnehmbaren Flächen unregelmäßig sechsseitig oder ein Parallelogramm. Geringe Doppelbrechung. Winkel entsprechend (101)/(100) zu 140° gegeben (wahrscheinlich Druckfehler 114° entsprechend Orthoklas). Anwesende Flächen (010), (100), (101). Eine Analyse des Produktes ist mitgeteilt, entspricht wahrscheinlich wegen Verunreinigungen nicht ganz dem Orthoklas. Dichte dieselbe wie Orthoklas.

Quarz. Gewöhnliche Formen, hexagonal.

Bei erhöhter Temperatur erschienen Kristalle, die als Tridymit angesprochen wurden.

1880. (13) FRIEDEL, CH., SARASIN, E., Bull. soc. min. fr. 3, 25—26.

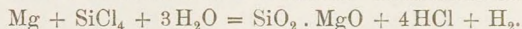
Erhielten Orthoklas + Quarz in Benutzung eines Gemisches von gefälltem Alumosilikat + K_2SiO_3 + H_2O . Bedingungen wahrscheinlich dieselben wie oben.

Orthoklas. Kristallflächen von der Form eines Parallelogrammes. Auslöschung mit der größeren Dimension $3-4^\circ$. Endflächen bilden Winkel entsprechend (001)/(201) des Orthoklases. (110) fehlt.

Quarz in kurzen Bipyramiden ohne Prismenflächen.

1880. (14) MEUNIER STAN., Compt. rend. 90, 349—351.

Magnesium befand sich in einer Porzellantube, die einerseits in Verbindung mit einer Retorte war, die $SiCl_4$ enthielt und auf dem Sandbade erhitzt wurde, andererseits in Verbindung mit einem Zuleitungsrohr von Wasserdampf. Temperatur beginnende Rotglut. Wenn beide Gase (H_2O , $SiCl_4$) über Mg hinstreichen, Bildung von „Enstatit“ in Prismen. Keine nähere Beschreibung. Daneben noch andere unbestimmbare Kristalle. Reaktionsschema:



FOUQUÉ und MICHEL-LÉVY zeigten (Synth. des Min. et des Roches, Paris 1882, p. 111), daß die Kristalle nicht Enstatit sondern gewöhnlicher monokliner Magnesumpyroxen waren.

1880. (15) MEUNIER, STAN., Compt. rend. 90, 701—702.

Wasserdampf strich bei beginnender Rotglut über ein Gemisch von $AlCl_3$ und Mg in offenem Gefäß. Produkt = Spinell, vollständig isotrop, große Härte, in farblosen Würfeln und Oktaedern, unangegriffen von kochender Salpetersäure. Periklas und Korund fanden sich ebenfalls vor. Keine kristallographischen Daten.

1880. (16) MEUNIER, STAN., Compt. rend. 90, 1009—1012.

Gleiche Versuchsanordnung wie (14), aber an Stelle von Mg = Aluminium. Beim Überwiegen des SiCl_4 -Stromes entstand metallisches Silicium in Lamellen und Nadeln, beim Überwiegen des H_2O -Stromes entstand ein amorphes Produkt einer Kieselaluminiumerde. Bei mittleren Bedingungen kristallisierte längs der ganzen Tube ein Silikat von der Zusammensetzung Al_2O_3 58.02, SiO_2 40.91 (= Al_2SiO_5) aus. Kleine doppelbrechende Nadeln, die nicht näher beschrieben sind.

Wurde KOH zugefügt, entstanden vollständig isotrope braune Trapezoeder (0.003—0.012 mm). Die Analyse ergab SiO_2 55.83, Al_2O_3 23.54, K_2O (durch Diff.) 20.63 Leucit. Bei wenig verschiedener Temperatur entstanden auch kleine Prismen, die die charakteristische Zwillingsbildung des Orthoklases zeigen. Keine Analyse.

1880. (17) SCHULTEN, A. DE, Bull. soc. min. fr. 3, 150—153. Compt. rend. 90, 1493 bis 1495.

Arbeitete in geschlossenen Gefäßen bei 180—190° für 18 Stunden. Na_2SiO_3 -Lösung + $\text{Na}(\text{OH})$ und ein Aluminiumglas wurden benutzt. Die erhaltenen Kristalle (0,1 mm im Durchm.) sind in gelatinöser SiO_2 eingebettet und werden als Analcim angesprochen. Die Kristalle sind langsam löslich in verdünnter HCl. Analyse: SiO_2 54.6, Al_2O_3 21.8, Na_2O (Diff.) 15.0, CaO Spur H_2O 8.6. Trapezoeder des regulären Systems (211). Optische Anomalie. Bestehend aus 4 Elementarkristallen in Form von Pyramiden, deren gemeinsame Spitze im Zentrum, deren Basis auf den supponierten Oktaederflächen des Gesamtkristalles liegen. Elementarkristalle optisch einachsigt, positiv, α in der Richtung der supp. Oktaederfläche.

1881. (18) FRIEDEL, CH., SARASIN, E., Bull. Soc. min. fr. 4, 171—175.

Orthoklas + Quarz wurden erhalten beim Erhitzen eines Gemisches ähnlich dem in (13) benutzten, aber mehr $\text{Al}(\text{OH})_3$ enthaltend. Orthoklas Analyse ergab SiO_2 (Diff.) 70.03, Al_2O_3 15.59, K_2O 14.38 entsprechend Orthoklas + ca. 5.4% Quarz. Der Orthoklas zeigte folgende Formen: 1. Wie in Graniten: (010) mit (100) oder (110) und (001), $(\bar{2}01)$ eventuell $(\bar{1}01)$. Auslöschung auf (010) mit (100) = 22° und 4—5° mit Spur von (001). 2. Wie in Trachyten (010) dominierend mit (001), (110). 3. Adularformen. (110), (001) oder mit $(\bar{1}01)$. Mikroskopisch gemessener Winkel $(001)/(100) = 116—117^\circ$ $(001)/(\bar{1}01) = 129—130^\circ$. Winkel auf Basis ca. 113°, Winkel auf (110) = 104°. Zwillinge parallel (001). Auslöschung mit (001) der Zwillinge 7—8°. Auch Bavenozwillinge. In einigen Experimenten, wo viel Kalisilikat zugegen war, entstand auch ein Kalisilikat-hydrat, das von HCl schwer angreifbar ist und bei Heliweiglut unter Aufschwellen schmilzt. Rhombisch mit (010) dominierend; ferner (001), (110). 2—3 mm lang. Prismenwinkel 105° 8'. Optische Achsenebene parallel zu (010). Bisektrix $\perp (100)$. $\rho > v$.

1881. (19) FRIEDEL, CH., SARASIN, E., Compt. rend. 92, 1374—1378.

Benutzte Stahlbomben ausgekleidet mit Cu und Pt bei Dunkelrotglut. Dieselben Daten wie Bull. soc. min. fr. 4, 171—175; 2, 158—161; 3, 25—26.

1882. (20) SCHULTEN, A. DE, Bull. soc. min. fr. 5, 7—9, mit weniger Einzelheiten auch in Compt. rend. 94, 96—97.

Erhielt Analcim beim Erhitzen auf 180° eines Gemisches von Na_2SiO_3 und NaAlO_2 in solchem Verhältnis, wie sie dem Analcim entsprechen, mit Kalkwasser in einer Kupferbombe. Der Kalk soll die Kristallisation des Analcims befördern, ohne Kalkwasser nur kleine Kristalle. Das Produkt hatte die Zusammensetzung: SiO_2 55.4. Al_2O_3 22.1. Na_2O (Diff.) = 14.3. H_2O 8.2. Kristalle ähnlich denen in (17). Trapezoeder und Würfel nur in einem Fall optisch anormal (siehe 17). Trapezoeder sollen aus alkalireichen konzentrierten Lösungen entstehen, Würfel aus mehr verdünnten Lösungen.

1882. (21) SCHULTEN, A. DE, Compt. rend. 94, 992—993.

Erhitzte auf 180° ein Gemisch von K_2SiO_3 und Ca(OH)_2 mit Wasser in einer Glastube. Erhielt Kristalle, die unter Aufschwellen schmelzten, langsam angegriffen durch HCl . Parallele Auslöschung. Hohe Doppelbrechung. In der Längsrichtung α . Zusammensetzung: SiO_2 64.2. Al_2O_3 0.7. CaO 14.7. Na_2O 3.3. K_2O 2.2. H_2O 14.5 entsprechend $(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1882. (22) RAMSAY, W. und HUNTER, Rep. Brit. Assoc. 1882, 229—240.

Eisenbombe dicht bei 300 — 400° .

Feingepulverter Quarz auf 300° mit Wasser erhitzt zeigte keine Veränderung.

Gepulverter Chalcedon war leicht angegriffen. Amorphe SiO_2 gab weiße, opake Glasmasse.

1883. (23) FRIEDEL CH., SARASIN E., Compt. rend. 97, 290—294.

Beschreiben eine neue Stahlbombe, die dicht hielt. Wenn SiO_2 , NaOH und Al_2O_3 in den Verhältnissen des Albits bei 400° mit Wasser erhitzt wurden, entstand kein Albit, wohl aber Analcim in Ikositetraedern. Optisch normal. Daneben Globuliten und unbestimmbare Nadeln. Zurück blieb Na_2O und SiO_2 in Lösung. Wenn Natriumsilikat, entsprechend der in der Lösung gefundenen Menge, zu derselben Mischung wie vorher, zugeführt wurde und auf 505 — 517° bis 432° (3 Messungen) erhitzt wurde, entstanden Nadeln und Tafeln von Albit (0.1 — 0.2 mm lang, halb so breit). Die meisten Kristalle gestreckt nach der Kante $(001)/(010)$. Auslöschungswinkel 15 — 19° . Einige Kristalle verlängert nach der Kante $(1\bar{1}0)/(110)$. Winkel $(1\bar{1}0)$ auf $(010) = 118$ — 116° . Andere gemessene Winkel 130° — 127° und 116° . Einspringender Winkel zeigt Albit-zwillingsbildung an. Auslöschung zwischen den Zwillingen 16 — 17° . Zusammensetzung: SiO_2 68.93. Al_2O_3 19.23. Na_2O 11.61. Bei Zufügung von KCl in wachsenden Mengen (ohne die Alkalinität der Lösung zu ändern) wurden zuerst Quarz, mit unbekannten „kubischen“ Kristallen, später große Albitkristalle mit kleinen unbestimmbaren Kristallen vom Habitus des Orthoklases erhalten. Die kleinen Kristalle vermischt mit Albit ergaben Al_2O_3 18.89. Na_2O 8.53. K_2O 3.94 entsprechend ca. $\frac{1}{3}$ Orthoklas + $\frac{2}{3}$ Albit. Die Mischung schien aus zwei verschiedenen Kristallarten zu bestehen. Albit wurde noch erhalten als das Verhältnis $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O} = 4:1$ war.

NaCl beeinflusst die Kristallisation nicht.

1883. (24) GORGEU, ALEX., Compt. rend. 97, 320—23; Bull. soc. min. 10 (1887), 264—71.

An H_2O -Dampf gesättigtes H_2 oder CO_2 über Mischung von 1 Tl. SiO_2 (gefällt) und 10 Tl. MnCl_2 bei Rotglut geleitet. Zuerst bildet sich $\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}$

(Rhodonit) in rötlichen Kristallen. Bei längerer Einwirkung wandelt sich der Rhodonit in Tephroit ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO}$) um. H_2 oder CO_2 sollen nur die Oxydation zu Hausmannit verhindern, die sonst stattfindet. Die Analysen der Kristalle ergeben die exakten Zusammensetzungen des Meta- und Orthosilikates. Große Mengen von Alkali verzögern die Kristallisationsprozesse, ohne das Resultat zu ändern. Bei Anwesenheit von CaCl_2 , MgCl_2 , FeCl_2 entsteht ein Orthosilikat $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{RO}$ vom Aussehen des Tephroites mit $100\text{RO} = 87\text{MnO}$, 9MgO , 3FeO , 1CaO . ZnCl_2 tritt nicht in das Silikat ein.

Der Rhodonit zeigte Glasglanz, die Dichte 3.68, Härte 5 und war nach E. BERTRAND triklin. Der Tephroit hatte Diamantglanz, die Dichte 4.08, Härte 5 und war rhombisch.

Rhodonit ist leichter angreifbar als Tephroit. Rhodonit bei Dampfzutritt in MgCl_2 geschmolzen gibt Tephroit, während Tephroit in MgCl_2 geschmolzen bei Anwesenheit von SiO_2 ohne Luft und Dampfzutritt in Rhodonit übergeht.

1883. (25) GORGEY, ALEX., Compt. rend. 97, 1303—1305; Bull. soc. min. fr. 6, 283—284.

Ein Gemisch von 1.5 g „Pfeiffenton“ und 20—25 g MnCl_2 wurde im Platintiegel im H_2O - und H_2 -Strom zur Kirschrotglut ($\frac{1}{2}$ Stde.) erhitzt. Der rötliche Schmelzkuchen enthielt Manganchlorid und gelbe in HCl unlösliche Ikositetraeder von „Mangangranat“ (Spessartin). Diese Kristalle schmelzen erst in lebhafter Rotglut. Bei 11° Dichte = 4.05. Härte = 6—7. Analyse: SiO_2 36.10. Al_2O_3 21.25. MnO 42.7. CaO und MgO Spur.

Bei Benutzung von CaCl_2 wurden Kristalle erhalten, die vielleicht ? Kalkgranat (Grossular) waren.

1883. (26) LEMBERG J., Z. d. deutsch. geol. Ges. 35, 557—618.

Versuche über die Bildung und Umwandlung von Silikaten in Gegenwart von Lösungen. Wir erwähnen nur die hier besonders interessierenden.

Arbeitete in Digestoren, erhitze 10 Stunden täglich. Kaolin bei 180 — 190° 33 Stunden mit 8% $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ -Lösung erhitzt, ergab amorphen Rückstand von der Zusammensetzung des Natrolithes. (J. LEMBERG korrigierte dies Z. d. geol. Ges. 39, 559 zu „basischem Analcim“.)

Allophan mit Natronsilikatlösungen 14 Tage auf 100° erhitzt (Platintiegel + Paraffinschicht) ergab ebenfalls alkalireichen Rückstand.

Kaolin mit 30% Natronlauge bei 180 — 190° 72 Stunden = amorphes Silikat reich an $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.

Orthoklas in 10% Natronlauge mit Na_2SO_4 -Lösung $6\frac{1}{2}$ Monate auf 100° erhitzt war bis auf 5% in ein säulig kristallisiertes Silikat von der Zusammensetzung SiO_2 34.74. Al_2O_3 30.04. Na_2O 18.53. CaO 0.20. H_2O 5.88. Na_2SO_4 9.33 umkristallisiert. Sanidin, enthaltend Ba, ergab Ausfällung von BaSO_4 , wenn ähnlich behandelt. Natrolith 3 Monate mit 20% NaOH -Lösung + Na_2SO_4 behandelt, gab Nadeln von SiO_2 34.03. Al_2O_3 30.24. Na_2O 17.75. H_2O 5.02. Na_2SO_4 13.22.

Albit 14 Tage mit 30% Natronlauge + Sulfat behandelt, ergab 80% von Nadeln der Zusammensetzung: SiO_2 35.14. Al_2O_3 29.66. Na_2O 17.39. H_2O 4.90. Na_2SO_4 12.63. Labrador gab dieselben Nadeln. Alle haben die Zusammensetzung eines Noseanhydrates. Ähnliche Versuche mit K_2SO_4 und K_2CrO_4 gaben ähnliche, meist amorphe, Produkte. Viele andere Versuche wurden mit

KOH und NaOH-Lösungen in Gegenwart verschiedener Salze gemacht und die kryptokristallinen oder amorphen Produkte analysiert. Alle Experimente zeigen, daß die Alkalien der Mineralien leicht ersetzt und KCl, NaCl, Na_2CO_3 , NaNO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 usw. leicht addiert werden. Alkalisilikatlösungen auf Al-Hydrate und Kaolin ergeben oft Alkalialuminiumsilikate von einfacher Zusammensetzung.

Bei Einwirkung von Natriumsilikatlösungen mit anderen Salzlösungen auf Tonerdehydrat entstanden auch Verbindungen der Cancrinit- und Analcimgruppe. Anorthit (mit etwas Augit verunreinigt) 180 Stunden mit Carbonatlösung auf $180-190^\circ$ erhitzt, ergab neben CaCO_3 und amorpher Substanz Säulchen eines cancrinitähnlichen Minerals. Ein Gemisch von CaCl_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Na_2SiO_3 -Lösung 75 Stunden erhitzt, ergab Büschel und Garben eines pektolitartigen Minerals. Ebenso bei Behandlung von Wollastonit, Apophyllit, Okenit, Datolith und künstlichem CaSiO_3 mit Natriumsilikatlösungen (mit oder ohne $\text{Al}(\text{OH})_3$, je nach dem Min.). Kalipektolith war etwas schwieriger darstellbar.

Die Einwirkung von Wasser auf Glas bei 100° wurde studiert beim Erhitzen in Platin- oder Silbergefäßen, wobei eine Paraffinschicht die Verdunstung verhinderte. Basalt 6 Monate mit destilliertem Wasser auf 100° erhitzt, nahm $2.43 \text{ H}_2\text{O}$ auf, die nach zweiwöchentlichem Stehen über konz. H_2SO_4 sich nicht verminderten. Die wässrige Lösung in Koexistenz wenig alkalisch. Dasselbe Glas mit K_2CO_3 -Lösung 9 Monate behandelt gab wasserreiches Glas, reich an K_2O ; daneben Ausfällung von CaCO_3 .

Ein Palagonitglas von Vidoe 8 Monate mit Wasser erhitzt, enthielt $8.61\% \text{ H}_2\text{O}$; nachher mit Na_2CO_3 -Lösung behandelt, zeigte es unter Bildung von CaCO_3 erneute starke Hydratation.

Ein glasiger Kontaktsandstein (Buchit) + H_2O + Na_2CO_3 = wasserreiches Glas + SiO_2 in Lösung.

Glas, erhalten durch Schmelzen von Elaeolith, mit H_2O , K_2CO_3 erhitzt, zeigte Ersetzung des Na_2O durch K_2O und 10.89% Wasseraufnahme. Dieses Produkt gegläht und nachher mit H_2O übergossen, zeigte starke Hydrationswärme. Nachher Wassergehalt 9.8% .

Labradorglas 13 Monate mit K_2CO_3 + H_2O = CaCO_3 + Glas reich an H_2O und K_2O . Adular- und Orthoklasglas mit Na_2CO_3 -Lösung unter Abscheidung von SiO_2 = natron- und wasserreiches Glas.

Albitglas + K_2CO_3 + H_2O = Ersetzung von Na durch K und Wasseraufnahme usw.

Schließt, daß Natriumverbindungen im allgemeinen mehr Wasser aufnehmen als Kaliverbindungen. Beim Glühen und nachherigen Befeuchten von den Kaligläsern, aber immer Erwärmung unter neuer Wasseraufnahme. Die Natriumgläser zeigen diesen thermischen Effekt nicht in gleichem Maße. Augit 1 Jahr mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° behandelt, gab ausgefälltes CaCO_3 , während das MgO an das SiO_2 gebunden blieb.

1884. (27) GORGEU, ALEX., Compt. rend. 98, 920—922; Bull. soc. min. fr. 7, 61—62.

Schmelzen von FeCl_2 (20 g) und SiO_2 (1 g) wurden unter Hinüberleiten von H_2O + H_2 auf Kirschrotglut im Platintiegel erhitzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde langsame Abkühlung. Schmelzkuchen besteht aus Chlorid + Fayalit. Fayalit (0.5—1 mm) braun, schwach magnetisch, nach E. BERTRAND spitze negative Bisektrix.

Dichte 4.34. Härte 5—5.5. Zusammensetzung: SiO_2 28.8. FeO 71.2. Oxydiert sich in Rotglut bei Luftzutritt.

FeSiO_3 nie erhalten. Zweimal ein? Chlorosilikat. In Anwesenheit von MnO ein olivinartiges Mineral SiO_2 29.1. FeO 51.2. MnO 19.6. Knebelit. Wenn 50—66% MnCl_2 zugegeben sind, besitzen die Kristalle nur noch 19—20% FeO von RO .

Wenn statt SiO_2 Ton benutzt wurde, entstand oktaedrischer Spinell.

1884. (28) GORGEU, ALEX., Compt. rend. 99, 256—259.

Wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft über geschmolzenes CaCl_2 bei Rotglut geleitet wurde, entstand $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO}$. Wenn ausgefällte SiO_2 addiert wurde, erhielt GORGEU mit 1 Äquivalent $\text{CaCl}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit 2 Äquivalenten $2\text{CaO} \cdot 1\text{SiO}_2$ und mit 7 Äquivalenten CaCl_2 ein Chlorosilikat.

Mischung von 1 g SiO_2 , 15 g CaCl_2 , 3 g NaCl bei Rotglut unter Wasserdampfzutritt erhitzt, gab Überschuß von Chlorid neben Chlorosilikat, runden Körnern von? Tridymit und langen Prismen von Wollastonit. Optische Einzelheiten sind nicht gegeben, doch sollen die Eigenschaften mit denen der natürlichen Mineralien übereinstimmen.

1884. (29) GORGEU, ALEX., Compt. rend. 98, 1281—1282.

Erwähnt die Darstellung des Fayalites (27). Beim Erhitzen des Fayalites im Kontakt mit Luft fand Oxydation statt. Bei nachheriger Behandlung mit HCl entsteht Kieselsäure, pseudomorph nach Fayalit. Dasselbe mit dem künstlichen Knebelit.

1885. (30) GORGEU, ALEX., Ann. chim. phys. [6] 4, 515—561.

Zusammenfassung aller Versuche von GORGEU. Erwähnt noch folgendes ausführlicher: Bei Rotglut, in Anwesenheit von H_2O und H_2 , 20 g MnCl_2 , 1 g SiO_2 zusammen erhitzt gab Manganchlorosilikat $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MnO} \cdot \text{MnCl}_2$ in rötlichen regulären Kristallen.

Mit FeCl_2 erhielt er in nur zwei Versuchen ein isotropes Eisenchlorosilikat.

Auch Versuche zur Herstellung der Erdalkali- und Bleisulfate.

1885. (31) LEMBERG, J., Z. deutsch. geol. Ges. 37, 959—1010.

30 g von kristallisiertem $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurden vorsichtig im Kristallwasser geschmolzen und in die flüssige Masse 2—3 g von a) Datolith, b) Wollastonit oder Gips oder CaCO_3 eingeführt. Nachher Digestion bei 190—200° für 78—100 Stunden. Neben fraglichen Körnern: Büschel und Garben eines pektolitähnlichen Minerals. Kaolin mit 37% KOH gab amorphes Silikat von $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Kaolin + 56% NaOH = schlechte Kristalle. Elaeolith + 56% NaOH 126 Stunden fragliche reguläre Kristalle.

Ferner wurden im, in Kristallwasser geschmolzenen, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Silikate eingeführt. Viele Austauschversuche, Analcimisierung von Chabasit.

Adular, Sanidin, Albit bei 200° mit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ -Lösungen behandelt, ergaben oft reguläre Kristalle und pektolitähnliche Mineralien. Spodumen geschmolzen, nachher mit Na_2CO_3 -Lösung behandelt, zeigte ebenfalls Umwandlungen. Aus vielen Versuchen ergibt sich folgendes: Die K-Na-Verbindungen der Silikate werden durch Erhitzen mit Na-Salzlösungen bei 200° in Verbindungen übergeführt, deren H_2O -Gehalt zwischen 8—9% schwankt; diese Umwandlung erfolgt in alkalischen Lösungen besser als in neutralen.

Elaeolith, Hauyn, Anorthit, Sodalith, Ittnerit mit sehr starken Kalilösungen oder Kalisalzlösungen behandelt, ergaben stets das amorphe oder in doppelbrechenden Säulchen schlecht kristallisierte Silikat $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Nur KCl-Lösungen verhielten sich anders.

Während gewöhnlicher Analcim mit K_2CO_3 -Lösungen zu Leucit konvertiert, gibt geschmolzener Analcim ein wasserreiches Silikat. (Temperatur immer um 200°).

1885. (32) FRIEDEL, CH., SARASIN, E., Bull. soc. min. fr. 8, 304—305.

Calcitkristalle wurden erhalten durch Erhitzen von $CaCl_2$, ausgefälltem $CaCO_3$ und 60—70 cm H_2O für 10 Stunden auf 500° . Mit 20 g $CaCl_2$ und wenigen Gramm Carbonat waren die Kristalle groß genug für goniometrische Messungen. Einfache Rhomboeder. Normalenwinkel $74^\circ 54' - 52' - 55'$. Verwachsungen ähnlich wie sie in Kristallskeletten auftreten. Kein Aragonit. Reines Wasser ohne $CaCl_2$ vermag gefälltes $CaCO_3$ nicht umzukristallisieren.

1886. (33) DÖLTER, C., Neues Jahrb. Min. (1886) (I), 124.

Wasserdampf wurde über, in $CaCl_2$ geschmolzenen, Wollastonit bei Atmosphärendruck geleitet. Temperaturen nicht mitgeteilt. Keine hexagonalen Kristalle, wohl aber rechteckige Tafeln, die gerade auslöschten. ? Kalksilikat.

1887. (34) CHRUSTSCHOFF, K. v., Bull. soc. min. fr. 10, 31—36; Neues Jahrb. Min. (1887) (I), 205—208.

Quarz erhalten beim Erhitzen einer kolloidalen Lösung von SiO_2 auf 250° , beinahe jeden Tag von 6 Monaten. Beginn mit 4 Tuben, drei zersprangen bald, eine hielt 6 Monate. Große (8 mm : 3 mm) Kristalle von Quarz des Ganghabitus, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ dominierend; $(01\bar{1}1)$ weniger gut entwickelt. Zweimal $(5\bar{1}61)$. Parallel zu Kante $(10\bar{1}0)/(5\bar{1}61)$ gestreift. Auch $(11\bar{2}1)$ vorhanden. Tridymit wurde aus Schmelzfluß dargestellt.

1887. (35) CHRUSTSCHOFF, K. v., Bull. soc. min. fr. 10, 137—140.

Beschreibung eines neuen Apparates, in dem Glastuben mit H_2O bis auf 500° erhitzt werden können.

1887. (36) CHRUSTSCHOFF, K. v., Compt. rend. 104, 602—603.

Benutzte Glastuben, erhitzte auf $250 - 300^\circ$. Aus 10% SiO_2 -Lösung kristallisierte Quarz mit $(10\bar{1}0)$ und $(10\bar{1}1)$ dominierend, ferner $(01\bar{1}1)$, seltener $(5\bar{1}61)$. Bei 300° benutzte er SiO_2 -Lösungen (kolloidal?) und dialysierte kolloidale Al_2O_3 -Lösungen zusammen mit KOH. Erhielt kleine Quarzkristalle und rhombische Lamellen entsprechend dem Adular-Orthoklas von FRIEDEL-SARASIN.

1887. (37) GORGEU, ALEX., Bull. soc. min. fr. 10, 278—284; Mehr Einzelheiten in Ann. chim. phys. [6] 10, 145—169.

Kaolin mit 10 Teilen NaCl wurde bei Rotglut in Gegenwart von Wasserdampf (1 Atmosphäre) oder HCl erhitzt. Amorphes in H_2O unlösliches Silikat von der Zusammensetzung: SiO_2 41.20. Al_2O_3 35.70. Na_2O 20.40. CaO 0.55. MgO 0.65. NaCl 1.50 wurde erhalten. ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ + etwas Chlorid). Mit 20 Teilen KCl oder KBr oder KJ = $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$ + etwas Halogenid.

Mit Carbonaten = doppelbrechendes ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O$) und ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$) (Kirschrotglut) resp. kristallisiertes (Oktaeder) ($SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$) bei lebhafter Rotglut.

Auch andere fraglich reine Substanzen. Analysen sind gegeben (Ann. chim. phys.), keine ausführlichen kristallographischen Daten.

1887. (38) FRIEDEL, G., SARASIN, E., Bull. soc. min. fr. 10, 169.

Teilen mit, daß sie Topas erhielten, bei Einwirkung von H_2SiF_6 auf ein Gemisch von SiO_2 , Al_2O_3 in Gegenwart von H_2O bei 500° . Kein Detail.

1887. (39) GORGEU, ALEX., Bull. soc. min. fr. 10, 271—278; siehe Compt. rend, 99 (1884), 256—259.

Bei Rotglut strich Wasserdampf über ein inniges Gemisch von $\text{SiO}_2 + \text{CaCl}_2$. Das erhaltene Produkt variierte mit der Erhitzungsdauer und der Zusammensetzung. Mit 1 g SiO_2 und 15—20 g CaCl_2 wurde neben sehr geringen Mengen der gewöhnlichen Kalksilikate ein Chlorosilikat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ ¹ erhalten, ebenso $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaCl}_2$.

Identifikation und Zusammensetzung zweifelhaft. Mit 1 g SiO_2 , 15 g CaCl_2 , 3 g NaCl = Chlorosilikat + runde Körner von ? Tridymit + lange Prismen von Wollastonit (?)

(?) $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$ = rhombisch hohe Doppelbrechung, Achsenwinkel ca. 25° .

(?) $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$ = hexagonal. Spitze, positive Bisektrix senkrecht zur Basis.

(?) Wollastonit nach Abrechnung von 12.7 g $\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2$ 52.1, CaO 47.9. Hohe Doppelbrechung, optische Achsenebene horizontal, positiv. Eine Achse stark geneigt. Dichte 2.8—2.9. Härte 3.5.

(Bildung von Wollastonit von C. DÖLTER, N. J. f. Min. (1890) (I), angezweifelt.)

Auch Orthosilikat wurde gebildet, fragliche Identifizierung. Wenn Mg-Salz zugegen war = farbloser Pyroxen mit Auslöschungswinkel von 39° .

Weißer Ton + CaCl_2 , in Gegenwart von Wasserdampfstrom geschmolzen, gibt ein tetraedrisches Silikat, dem vielleicht die Zusammensetzung $3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{CaO} \cdot 2\text{CaCl}_2$ zukommt. Bei geringerer Erhitzungsdauer blieb bei Auflösung des Produktes in Zuckerwasser ein unlöslicher Rückstand von einfachbrechenden Kristallen. Trapezoeder + Oktaeder. Vielleicht Grossular (?).

1887. (40) LEMBERG, J., Z. deutsch. geol. Ges. 39, 559—600.

Kaolin mit starker Na_2O . n. SiO_2 -Lösung (n. = 1—4) bei 200 — 220° gab säulige Mineralien und runde Körner der Analcimgruppe, die mit KCl zu Leucit konvertierten.

In Benutzung von K_2SiO_3 -Lösungen unbestimmbare Kristalle, die mit NaCl regulären Analcim ergaben (210 — 220°) Kaolin + NaOH -Lösung gab approx. die Verbindung $4(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, in welcher Na_2O nur schwer durch K_2O ersetzbar ist.

Kaolin erhitzt mit K_2CO_3 -Lösung = hexag. Tafeln von Kalinephelin, mit Na_2CO_3 = Cancrinitpulver. Alkali-Feldspat durch Na_2CO_3 -Lösung bei 200° in Analcim umgewandelt. Die Reaktion um so schneller je mehr SiO_2 zugegen war. Anorthit gibt ein cancrinitähnliches Produkt.

Geschmolzener Feldspat mit K_2CO_3 -Lösung bei 100° gab chabasitähnliches Produkt. Bei 200° entstehen aus geschmolzenen Feldspaten natron-

¹ GORGEU schreibt die Formeln: $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} + \text{CaCl}$ und $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaCl}$.

reichere, wasserhaltige Silikate, wie sie auch aus Phillipsit, Leonhardit und geschmolzenem Analcim entstehen.

Skapolith ähnlich behandelt gab zeolithähnliches Produkt. Prehnit + K_2CO_3 -Lösung = ein säulig kristallisiertes zeolithähnliches Produkt, aber mit Na_2CO_3 -Lösung einen Kalknatroncancrinit! Skolezit mit NaCl gab Natrolith, in Skolezit durch $CaCl_2$ unwandelbar. Geschmolzener Skolezit + K_2CO_3 = unbekanntes Kalisilikat, das mit Na_2CO_3 behandelt Cancrinit (chemisch), mit Na_2SO_4 oder NaCl behandelt Analcim ergab.

Viele ähnliche Experimente.

Thomsonit, Spodumen, Jadeit, Andesin, Labrador, Albit erhitzt mit verschiedenen Lösungen. Produkte (meist dicht) analysiert. Alle diese Mineralien wurden mehr oder weniger umgewandelt, oft unter Wasseraufnahme. Das Produkt oft analcimähnlich. Andererseits wurde das gelöste Salz oft addiert unter Bildung von Gliedern ähnlich denen der Sodalit-Cancrinit-Noseangruppe, häufig aber wasserreicher.

Interessant ist, daß geschmolzene Silikate sich oft anders verhalten als die natürlichen Kristalle.

1888. (41) LEMBERG, J., Zeitschr. deutsch. geol. Ges. 40, 625—656.

Hauyn + Sodalith mit $CaCl_2$ oder $MgSO_4$ -Lösungen behandelt ergaben nur amorphe Produkte. Die Zersetzung vollständig mit $MgSO_4$, während $CaCl_2$ den Hauyn leichter zersetzt als den Sodalith.

Viele Gläser (erhalten durch Schmelzen von Oligoklas, Andesin, Labrador, Natrolith, Elaeolith, Stilbit, Leonhardit, Prehnit, Tremolit, Wollastonit) werden mit H_2O erhitzt. Die meist amorphen Produkte erhielten verschiedene Mengen von Wasser. Von 2,2—30%; meist 8—9%. Ebenso wurden gegläuter Kaolin, Serpentin, Pechstein behandelt. Es erfolgte Wiederaufnahme von Wasser.

Viele Mineralien wurden auch mit K_2CO_3 — Na_3CO_3 — K_2SiO_3 -Lösungen behandelt und die meist „amorphen“ Produkte analysiert. Temperatur meistens um 200°. Topas mit einer Lösung von $Na_2O.SiO_2$ 174 Stunden bei 200—210° erhitzt konvertierte in ein zeolithartiges Alumoalkalisilikat.

1889. (42) BRUHNS, W., Neues Jahrb. Min. (1889) (II), 62—65.

Mit Platin ausgekleidete Stahlbombe. Kupferring der durch Platin geschützt war als Dichtung. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ 10 Stunden mit H_2O auf 250° erhitzt, gab anhydres amorphes Fe_2O_3 . Wird eine Spur von Fluorammonium zugesetzt, so erhält man Hämatitkristalle. Hexag. Blättchen. Winkel 120°. Frisch gelühte, ausgefällte Tonerde mit Wasser und etwas Fluorammonium erhitzt (10 Stunden auf 300°) = blaßbläuliche Kristalle von Korund. Härter als Topas. Prismen mit Pyramiden. Faßform. Bei 250° blieb Tonerde amorph.

10 stündige Einwirkung von Wasser mit Fluorammonium auf Glaspulver oder amorphe SiO_2 = Quarz (0.5—0.8 mm). Prismen mit 2 Rhomboedern, von denen das eine vorwaltet. Verschiedenes Verhalten von Kali- und Natronglas in bezug auf die zur Kristallisation von SiO_2 notwendige Zeit. Kaliglas gibt Kristalle erst bei 50stündigem Erhitzen, während Natronglas oder freies SiO_2 sie schon nach 10 Stunden gibt. Feingepulverter Mikroklin 53 Stunden mit wässriger Flußsäure auf 300° erhitzt. An den Wänden kristallisierte Tridymit aus. Hexagonale Blättchen, dachziegelartige Anordnung, mit HF ein-

gedampft kein Rückstand. Daneben fragliches isotropes Mineral. Vorwaltendes Oktaeder + Würfel. Unlöslich in H_2O . Prüfung ergab neben K, F, SiO_2 auch Al_2O_3 . Unzersetzter Feldspat war ebenfalls zurückgeblieben.

Versuche zur Kristallisation von TiO_2 , SnO_2 gelangen nicht, hingegen Titaneisen und Magnetit in Kristallen erhalten.

1890. (43) DOELTER, C., Neues Jahrb. Min. (1890) (I), 118—139.

Versuche in vernickelten, verschleißbaren Flintenläufen oder in versilberten Eisenröhren. Gepulverter Natrolith in CO_2 -haltigem Wasser 3 Wochen zwischen 150° und 160° erhitzt, kristallisierte neu aus. (Prisma, verwendete Pyramide, Basis; gerade auslöschend.) Okenit mit kieselsaurem Kali und CO_2 -haltigem H_2O bei 200° 30 Tage = Apophyllit. (Basis, Pyramide, Prisma.) Daneben neugebildeter Okenit.

Okenit kristallisiert, für sich in CO_2 -haltigem Wasser erhitzt, ebenfalls um.

Okenit + $AlCl_3$ + Na_2CO_3 + CO_2 -haltiges H_2O bei 220° = Ikositetraeder von Analcim, Apophyllit (Prisma, Pyramide). Chabasit in Rhomboedern.

Chabasit kristallisiert in CO_2 -haltigem H_2O bei 150° (9 Tage) um. Rhomboeder. Daneben? andere Produkte. Heulandit durch Umkristallisation in CO_2 -haltigem H_2O bei 170° neu gebildet (11 Tage). Große Kristalle: Klinopinakoid + Orthopinakoid, Doma, Basis. Klinopinakoidische Durchschnitte zeigen schiefe Auslöschung von $0-20^\circ$. Spaltbarkeit längs Symmetrieebene. Doppelbrechung nicht stark. Achsenwinkel auf Klinopinakoid 40 bis 50° . Positiv. Analyse (0.3 g) SiO_2 58.90. Al_2O_3 14.02. CaO 8.53. H_2O 15.19. Na_2O 3.36 (Diff.). Heulandit auch erhalten beim Erhitzen von Anorthit + SiO_2 -Gel + CO_2 -haltiges H_2O bei 200° für 14 Tage. Neben denselben Formen von Heulandit noch unveränderter Anorthit. Daneben auch ?Chabasit.

Analcim wurde immer in verschlossenen Röhren erhalten, wenn Lösungen von SiO_2 , $Al(OH)_3$, $Na(OH)$ bei $100-200^\circ$ aufeinander einwirkten.

Natrolith (siehe Beginn) kristallisierte in CO_2 -haltigem Wasser bei 160° um. Büschelförmige Gruppen. Nadeln mit Prisma und Pyramide. Parallele Auslöschung. Mittlere Doppelbrechung. Auch bei Zusatz von 3% $NaHCO_3$ erhalten. Versuche Natrolith aus Nephelin + SiO_2 + CO_2 -haltigem H_2O bei 300° und aus Nephelin + kohlen. Alkali + CO_2 -haltigem Wasser bei 200° zu erhalten, schlugen fehl. Im letzteren Falle entstand Analcim.

Skolezit kristallisierte bei 150° in CO_2 -haltigem Wasser ebenfalls um. Schlecht kristallisierte Nadeln und Prismen.

1890. (44) FRIEDEL, CH. und G., Bull. soc. min. fr. 13, 129—139.

Beim Erhitzen auf 500° von Muskowit (von Moos Norwegen) mit $\frac{1}{4}$ bis $\frac{2}{3}$ Teilen KOH und mindestens 20 Teilen Wasser werden neben unverändertem Muskowit Nephelinkristalle erhalten. Optisch einachsigt. Zusammensetzung entsprechend $\frac{1}{3}$ Kalinephelin, $\frac{2}{3}$ Natronnephelin. Mit NaOH bessere Kristalle $0.5-0.8$ mm einachsigt. Dichte 2.65. Zusammensetzung: $\frac{1}{4} K + \frac{3}{4} Na$ -nephelin. In Benutzung von Muskowit mit KOH und K_2SiO_3 , so daß die Zusammensetzung dem Leucit entsprach, erhielten sie Orthoklas. Tafelig parallel (010). Vorhanden (010), (001), (110). Viele Karlsbaderzwillinge $\angle (001)/(100) = ca. 116^\circ$. Anlöschung zu Kante (001)/(010) = $4-5^\circ$. Mit einer Mischung von 1 Teil Glimmer, 1 Teil calcinierter SiO_2 , 0.7 Teilen K(OH) erhielten sie außer Orthoklas

und Nephelin kleine Kristalle von Leucit (Durchmesser = 1 mm). Quadratische Prismen und Pyramiden. Goniometrisch gemessene Winkel Pyr / Prisma = $43^{\circ} 25'$. Doppelbrechung negativ. Komplizierte Formen (110), (001) (100) und zwei verschiedene Pyramiden (einfache und Doppelpyramide). Verzwillingung verschieden. Die einfachste parallel (112). Streifung auf (101) parallel der Pyramidenkante. Dichte 2.5. HCl gibt damit pulv. SiO_2 , während Nephelin gelatin. SiO_2 gibt.

1890. (45) FRIEDEL, CH. und G., Compt. rend. 110, 1170—1178.

Zusammenfassende Beschreibung der im Bull. soc. min. 13, 129. 182. 238 mitgeteilten Experimente.

CaO mit Glimmer gibt oktaedrische Kristalle eines unbekannten Aluminiumkalksilikathydrates. Wenn statt $\text{CaO}:\text{CaCl}_2$ benutzt, bildete sich, neben unverändertem Glimmer, Anorthit.

Anorthit: Zwillinge parallel (010) und $(\bar{2}01)$. Auslöschungswinkel 37° . Tafeln nach (001) begrenzt durch (010) und $(\bar{2}01)$ sowie durch (110) und (130). Goniometrisch gemessener Winkel $(001)/(110) = 114-115^{\circ}$; $(001)/(\bar{1}30) = 98^{\circ}$. Dichte 2.77. Analyse SiO_2 42.67. Al_2O_3 36.44. CaO 21.47.

1890. (46) FRIEDEL, CH. und G., Bull. soc. min. fr. 13, 182—187.

Analyse des (44) erwähnten Leucites in quadratischer Form wird mitgeteilt, stimmt mit der Leucitzusammensetzung.

Sodalith wurde neu erhalten bei 500° , wenn Glimmer + NaOH (im Verhältnis der Nephelinzusammensetzung) mit NaCl und Wasser erhitzt wurden. Die Menge des NaCl betrug $\frac{1}{3}$ bis 2 mal das Gewicht des Glimmers. Neben Nephelin: Kristalle von Sodalith = Rhombendodekaeder und Hexaeder. Zwillinge parallel (211). Kristalle oft verlängert nach einer Kubusachse. Optisch isotrop. Gibt mit HCl gelatinöse SiO_2 . Dichte 2.32. Farbe des Sodalithes grau. Zwei gut übereinstimmende Analysen werden mitgeteilt. Eine davon: SiO_2 36.75. Al_2O_3 32.41. Na_2O 25.75. K_2O 0.47. Cl 6.36 = 101.74. Derselbe Cl-Gehalt wurde mit ganz verschiedenen ursprünglichen NaCl-Mengen gefunden. Formel unter Berücksichtigung von etwas Nephelinbeimischung $3(2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Na}_2\text{O}).2\text{NaCl}$.

Experimente mit 6 g SiO_2 , 5.15 g Al_2O_3 , 3.6 g Na_2CO_3 , 19.5 g NaCl (entsprechend dieser Formel) ergaben nur Globuliten.

Über CaO + Glimmer siehe (45).

1890. (47) FRIEDEL, CH. und G., Bull. soc. min. fr. 13, 238—41.

Noseanhydrat wurde erhalten beim Erhitzen von 6 g Glimmer, 3 g NaOH, 6 g Na_2SO_4 . 10 H_2O während 3 Tage auf 500° . Produkt = hexag. Prismen. $(10\bar{1}0) + (11\bar{2}0)$ mit $(10\bar{1}1)$. Kannelliert || C. Winkel gemessen als 30° , 60° , 90° . Optisch einachsigt, negativ. Kleine Doppelbrechung. Der Normalenwinkel zwischen zwei Pyramidenflächen $24^{\circ} 22' 7''$. Daraus werden andere Winkel berechnet und verglichen. Zwei Analysen werden mitgeteilt, die eine beispielsweise:

SiO_2 34.81. Al_2O_3 29.91. SO_3 7.25. Na_2O 23.34. H_2O 3.95 = 99.26.

Formel daraus: $3(\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Na}_2\text{O}).1\text{Na}_2\text{SO}_4.2\text{H}_2\text{O}$.

Neben diesen Kristallen braune hexagonale Lamellen. Einachsigt negativ. Dichte des Glimmers. Nicht wesentlich von HCl angegriffen. Da ursprüng-

licher Muskowit etwas MgO enthielt, vielleicht Biotit (?). Versuche mit absichtlich beigefügten MgO erfolglos.

1890—91. (48) CHRUSTSCHOFF, K. von, Compt. rend. 112, 677—679; N. Jahrb. Min. (1891) II, 86—90.

Arbeitete mit dickwandigen Glastuben. Benutzte eine wässrige Mischung von kolloidem SiO_2 , von $\text{Al}(\text{OH})_3$, von Eisenoxydhydrat, von Eisenoxydulhydrat, Kalkwasser, suspendiertes Magnesiumhydrat und einigen Tropfen KOH und NaOH. Er erhält unter anderem Kristalle von Hornblende (1 mm lang, 0.5 mm breit). Flachschildartige Ausbildung (010) (110) (011). Nur angenäherte Messung des Winkels (110)/(1 $\bar{1}$ 0). $\angle$ (011)/(0 $\bar{1}$ 1) = 148° 28' Spaltbarkeit sehr versteckt. $c : cna = 17^\circ 56'$. Optisch negativ. Pleochroismus $c =$ bläulichgrün. $b =$ gelblichgrün, $a =$ blaßgelblichgrün. Dispersion $q < v$. $\gamma - \alpha = 0.025$, Mittlerer Brechungsindex 1.628. $2V = \text{ca. } 82^\circ$. Dichte 3.2452 bei 15°. Zusammensetzung: SiO_2 42.35. Al_2O_3 8.11. Fe_2O_3 7.91. FeO 10.11. MgO 14.33. CaO 13.21. Na_2O 2.18. K_2O 1.87. H_2O 0.91. Daneben noch monokline, fast farblose Kristalle (110) (100) (010) und Domen. Mittlerer Brechungsindex = 1.65. Auslöschung gerade oder bis 37° schief. $\gamma - \alpha = 0.027$. Positiv. Vermutlich Diopsid. Isotrope Kristalle = ? Analcim.

Sehr schöne Quarzkristalle (10 $\bar{1}$ 0) (10 $\bar{1}$ 1) (01 $\bar{1}$ 1). Vielleicht auch Orthoklas.

1891. (49) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. fr. 14, 7—10.

NaOH-Lösung auf Überschuß von Al_2O_3 gibt Korund und Diaspor. Das Verhältnis des Überschusses von Al_2O_3 (der nötig ist) zum Na_2O -Gehalt scheint keine Rolle zu spielen, wohl aber die Temperatur. Bei 400—450° beide Mineralien (Korund und Diaspor). Bei 530—535° nur Korund, unterhalb 400° nur Diaspor.

Korund als abgeplattetes Rhomboeder. Einachsige negativ. Bei geringem Al_2O_3 -Überschuß bei 530° entstand Korund mit (2243). Der Winkel zwischen zwei Flächen dieser Form = 51° 40' (als Normalenwinkel). Rubinrote Farbe wahrscheinlich auf etwas Cr_2O_3 zurückzuführen.

Die Diasporkristalle sind farblos. Abgeplattetes Prisma, mit Spaltbarkeit. Oft gewölbte Flächen. Optisch zweiachsig negativ. Achsenebene parallel Spaltbarkeit. Unlöslich in Säuren. Beim Erhitzen Wasserabgabe.

NaOH enthielt etwas CaCO_3 , deshalb gleichzeitige Bildung von Calcit in Rhomboedern.

Bei Gegenwart von SiO_2 auch Quarz, sogar wenn großer $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Überschuß. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ergab bei 450—500° Kristallisation von Hämatit. Bei 280° schlechte Kristallisation, aber anhyder. Kein Göthit.

1891. (50) FRIEDEL, CH. und G., Bull. soc. min. fr. 14, 69—74.

Ein gleicher Versuch mit Glimmer, NaOH und Natriumsulfatlösung, der vorher zur Bildung des hexagonalen Noseanhydrats führte, ergab isotropen etwas Wasser enthaltenden Nosean, weil die Bombe nicht dicht schloß.

Nosean = Rhombendodekaeder + Würfelfläche. Optisch normal. Dichte 2.28. Durch HCl angegriffen. Zus. (2 Analysen, eine davon) SiO_2 34.66. Al_2O_3 31.47. SO_3 7.34. Na_2O 18.74. K_2O 5.39. H_2O 2.30 = 99.90 entsprechend 3(2 SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O). Na_2SO_4 . H_2O .

2 Tage lang auf 500° erhitztes Gemenge von 14 g Muskowit, 7 g NaOH oder Na_2O , 14 g Na_2CO_3 im Wasser ergab hexagonale Prismen eines cancrinit-ähnlichen Minerals. Zwölfseitige Prismen und sechsseitige Pyramide. Pyramidenwinkel $23^{\circ}49'$ bis $25^{\circ}1'$. Optisch negativ. Doppelbrechung 0.010. Dichte 2.357. Zus. $3(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 1\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Im natürlichen Cancrinit etwas Na durch Ca ersetzt, sonst ähnlich. Natriumcancrinit.

1891. (51) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. fr. 14, 74. ibid. 194—195.

Bei 400° gibt $\text{MgO} + \text{NaOH}$ -Lösung Brucit als hexagonales Mineral in biegsamen Lamellen mit ziemlich hoher Doppelbrechung. Optisch +.

1891. (52) GRAMONT, A. DE, Compt. rend. 113, 83—84.

Benutzte Apparat von FRIEDEL. Inniges Gemisch von 25 g Borax, 5 g CaSiO_3 (gefällt) in H_2O bei 400° während 36 Stunden erhitzt.

Neben amorphen Bestandteilen kleine Wollastonitkristalle. Einige andere Kristalle scheinen monoklin zu sein, mit kleinem Auslöschungswinkel. Nach Fouqué optisch negativ auf (010). Stärkere Doppelbrechung. Zus. SiO_2 35.39. CaO 35.95. H_2O 6.65. FeO 1.19. B_2O_3 20.82. Datolith.

Dieselben Kristalle bei der Reaktion zwischen Natriumsilikat und Kalkborat mit Wasser bei 300° .

1891. (53) FOUQUÉ, F. u. MICHEL-LÉVY, A., Compt. rend. 113, 283—285.

1.5 g Glas (erhalten durch Umschmelzen von Granit) mit 6 Tropfen H_2O bei Rotglut in geschlossenen Gefäß erhitzt. Im Zentrum des zusammengesinterten Produktes Kristalle vom Habitus des Orthoklases. Nicht angegriffen durch Säuren und enthaltend SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO . (Feldspat überhaupt.

Daneben Spinell und ? Biotit.

1891. (54) THUGUTT, STAN. J., Z. anorg. Chem. 2, 64—107 (ausführlicher siehe Z. anorg. Chem.).

35 g Kaolin, 16.8 g NaOH, 105 ccm H_2O , 100 Stunden bei 213 — 220° . Es entstanden Kristalle von Natronnephelinhydrat. (Rhombisch. Zwilling- und Vierlingsbildung: (100), (010), (001), (111) und kompliziertere Formen. Fettsäuren begünstigen die Kristallisation.

Viele Versuche zur Darstellung substituierter Glieder der Sodalitgruppe, von diesem Natronnephelinhydrat, resp. von Kaolin, aus gehend. Produkt meist schlecht kristallisiert. Sorgfältige Analysen. Erhielt unter anderem auch Kalinephelin in hexagonalen Säulen. Ebenso Lithiumnephelinhydrat („amorph“).

Viele Umwandlungsversuche analog denen von J. LEMBERG. Versuche über Bildung von Diaspor und Korund.

1892. (55) CHRUSTSCHOFF, K. VON, Neues Jahrb. Min. (1892) (II), 232—236; Bull. Acad. Sci. St. Petersburg 1, 148—152.

Der benutzte Apparat war eine Stahlbombe die mit Platin ausgekleidet war. Kupferdichtungsring vergoldet.

SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$ alle gelatinös mit H_2O etwas unterhalb Rotglut erhitzt. Beim Öffnen zeigte es sich, daß das Wasser entwichen war. Amorph neben kristallin. Sechseckige Blättchen mit Pyramiden und Prismen. Doppelbrechung nicht stark. Löschen parallel zu einem Flächenpaar aus, sind also

vermutlich nicht hexagonal. Dichte 2.87. Analyse: SiO_2 53.65. Al_2O_3 23.76. ZrO 14.54. H_2O 7.86. Zirkonaluminiumsilikathydrat.

II. Experiment. Diesmal dicht. Beschickung = gelatinöse SiO_2 und Zirkonhydroxyd mit Wasser. Diamantglänzende Kristalle mit (111), (221), (311), (101) (110), (100). Lichtbrechung hoch. Verschiedener Habitus entsprechend dem natürlichen Zirkon. Zusammensetzung SiO_2 32.84. ZrO 67.17. Dichte 4.4537 bei 12° .

1894–95. (56) THUGUTT, STAN. J., N. Jahrb. Min. B. B. 9, 554–624.

Natronnephelinhydrat (rhombisch) = $4(\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ erhitzt mit verschiedenen Lösungen.

5 g des Natronnephelinhydrats mit 500 ccm 2% wässriger K_2CO_3 -Lösung 95 Stunden bei 186 – 191° im Digestor, später noch 96 Stunden bei 196 – 202° mit erneuter Carbonatlösung erhitzt. 0.528 g Tonerde ($\frac{1}{3}$) gingen in Lösung, während die chemische Zusammensetzung des aus Globuliten bestehenden Rückstandes einem Kalinatrolith entsprach.

Natronnephelinhydrat + dest. Wasser ergaben daneben noch eine nakritähnliche Verbindung.

Natronnephelin geschmolzen gibt Natronanorthit. Dieser Natronanorthit (1.8 g) mit 2% K_2CO_3 -Lösung 98 Stunden bei 174 – 179° und weitere 97 Stunden bei 205 – 211° behandelt = $\frac{1}{3}$ Aluminat in Lösung. Zurück bleibt in Nadeln Kalinatrolith.

Kalinephelin mit H_2O lange Zeit auf 196 – 233° erhitzt gab glimmerartiges Produkt + alkalische Lösung. Blauer Chloridsodalith (aus Elaeolithsyenit von Ditró) (4 g) mit 2% Kaliumcarbonatlösung, bei 192 – 195° und später bei 211 – 214° behandelt, gab Kalinatrolith in Nadelchen, neben NaCl und Aluminat in Lösung. Ähnlich verhalten sich künstliche Sodalithe. Lösungsversuche an Sodalithen. Nephelin so behandelt ging z. T. in Natrolith über, Eisenoxyd wurde abgeschieden. Elaeolith bei 220° mit dest. H_2O behandelt ergab natrolithähnliches Produkt + gelöstes Natriumaluminat + schwerlösliches kaliglimmerähnliches Produkt.

Kaolin (2 g) mit 190 ccm 2% Kalilauge bei 192 – 202° behandelt = Kalinatrolith + Aluminatlösung.

3 g Kaolin + 190 ccm 1% Natronlauge ergab in Nadeln kristallisierendes Produkt von (?) $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Bei 100° verläuft die Reaktion anders. Vielmehr SiO_2 und Al_2O_3 in Lösung. Einige Tastversuche sind mitgeteilt.

2.8 g Sanidin + 1.15–2% Kalilösung = keine wesentliche Neubildungen.

Es bildet sich also meistens bei der Einwirkung kohlensaurer Kalilösung auf die Vertreter der Sodalith-Nephelingrouppe das Silikat $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = Kalinatrolith. Andererseits, wenn dieses mit 100 ccm 5% Na_2CO_3 -Lösung auf dem Dampfbade 51 Tage lang behandelt wird, bildet sich ein „Silikat“ $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ = hydratisierter Natronnatrolith.

Neue Konversionsversuche zwischen Analcim und Leucit, Diskussion der Konstitution.

Synthese des Diaspor und Dawsonits in Kristallen 15.3 g NaAlO_2 + 7.3 g NaOH in H_2O gelöst. Die klare Lösung auf 130 ccm verdünnt im Platindigestor mit 3.7 g CO_2 79 Stunden bei 184 – 190° erhitzt. Meiste Tonerde amorph, aber auch Diaspor in doppelbrechenden, gerade auslöschenden, zugespitzten Nadeln. Daneben Dawsonit.

1895. (57) CHRUSTSCHOFF, K. von, Bull. Acad. Sci. St. Petersbourg (1895), 27 bis 33.

Benutzte amorphes SiO_2 mit HBF_4 in einer mit Platin ausgekleideten Bombe. Keine Kristallisation unterhalb 180° . Wohl aber zwischen 180 – 228° . Erhielt reguläre Kristalle (111), (100), (110). $n = 1.58$. Löslich in HF. Dichte 2.412. Zus. 99.78% SiO_2 , vermutlich Cristobalit. Quarz erschien bei 240 bis 300° . Tridymit + Quarz bei 310 – 360° .

1895. (58) SPEZIA, G., Atti Acad. Sc. Torino 30, 455–465.

Wasser unter einem Druck von 1750 Atmosphären bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf Apophyllit. Kein großer Einfluß bei 93° bis 107° und 500 Atmosph. Aber bei 190 – 211° das Mineral schon unter 1 Atmosphärendruck stark korrodiert. Glas verhält sich ähnlich.

1896. (59) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. 19, 5–14.

Muskowit mit 10% NaOH-Lösung gibt bei 280° nur Nephelin. 2% NaOH-Lösung bei 500° gibt im Verlauf einer schnelleren Reaktion Nephelin + eine geringe Menge eines neuen Silikats.

Die Paragenesen sind verschieden nach dem Kieselsäuregehalt der ursprünglichen Mischung.

1. Wenig SiO_2 in bezug auf Na_2O = Nephelin allein.
2. ca. $1\text{SiO}_2:1\text{Na}_2\text{O}$ oder etwas weniger SiO_2 = Analcim + Nephelin.
3. ca. $2\text{SiO}_2:1\text{Na}_2\text{O}$ oder 3:1 = Analcim + Albit ohne Nephelin.
4. ca. $4\text{SiO}_2:1\text{Na}_2\text{O}$ = Albit + Quarz.

Das neue Mineral wurde besonders erhalten, wenn 4–5 g Muskowit bei 500 – 530° mit 8–10% NaOH (40 ccm Lösung) erhitzt wurden. Da NaOH etwas Carbonat enthielt nebenbei Bildung von Natroncancrinit.

Das neue Silikat rhombisch, farblos. Dichte (18°) = 2.378. Kristallform ähnlich der des Olivins (110), (001), (010), (021). Zwillinge nach (110). Drillinge, Vierlinge.

Goniometrische Messungen $(110)/(010) = 122^\circ 50'$

$(110)/(\bar{1}\bar{1}0) = 114^\circ 20'$

$(001)/(021) = 136^\circ 30'$; $(010)/(021) = 133^\circ 30'$

Auf (001) und (010) schwach doppelbrechend, negativ auf (010), positiv auf (001). $N_m \perp (100)$ $N_g \perp (001)$. $N_m - N_p = 0.0018$. $N_g - N_m = 0.0017$. $N_m = 1.52$. Achsenwinkel ca. 88° . N_p = spitze negative Bis. • HCl greift das Mineral an. Analyse: SiO_2 40.78. Al_2O_3 36.73. Fe_2O_3 Spur. CaO 0.15. Na_2O 15.40. K_2O 1.88. H_2O 4.93. (Bessere Analyse in (66) = Natronthomsonit?)

Wasser vielleicht nur in fester Lösung (Erhitzungsversuche). (Siehe auch (66)).

Bei etwas größerem SiO_2 -Gehalt konnte das Mineral nicht mehr erhalten werden.

1896. (60) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. fr. 19, 18–22.

Beschreibt die Ätzfiguren auf restierendem Muskowit, der zur Gewinnung von Sodalith mit 5 g NaOH, 3 g NaCl und H_2O bei 300° behandelt worden war.

1896. (61) SCHULTEN, A. DE, Bull. soc. min. fr. 19, 157—161.

Gesättigte amoniakalische Aluminiumhydratlösungen 15 Tage auf dem Sandbad erhitzt, so daß das Ammoniak nur sehr langsam entweichen konnte, gab Hydrargillit.

25 g Al und 75 g NaOH in 400 ccm H₂O aufgelöst, erhitzt bis zur Siedetemperatur, bei langsamem Durchleiten von CO₂ = schöne Kristalle von Hydrargillit (Al₂O₃ 64.47. SiO₂ 0.53. H₂O 34.76). Dichte bei 15° = 2.423. Glänzende Prismen (001), (110), (010). Spaltbarkeit || (001). Die Winkel (110)/(100) und (110)/(110) nahezu 120°. Zwillinge nach (100) bei rasch erfolgter Kristallisation. Monoklin. Schwingungsrichtung Winkel von 20° mit Zwillingssebene. Optisch positiv.

1896. (62) SPEZIA, G., Atti Accad. Sc. Torino 31, 246—250.

Quarzplatten hielten bei 27° mehrere Monate in Gegenwart von H₂O einen Druck von 1750—1850 Atmosphären aus, ohne Gewichtsänderung aufzuweisen. Keine Ätzfiguren. Druck allein hat wenig Einfluß auf die Löslichkeit des Quarzes.

1897. (63) LUNGE, G., MILLBERG, C., Z. angew. Chemie 13, 393—398, 424—431.

Eine Zusammenstellung und Diskussion der älteren Arbeiten über die Löslichkeit der verschiedenen Formen von SiO₂ findet sich vor. Viele neue genaue Experimente über die Löslichkeit von Quarz, Opal und amorpher SiO₂ in siedenden wässrigen Alkali- und Carbonatlösungen.

1898. (64) SPEZIA, G., Atti Accad. Sc. Torino 33, 289—308, 876—882.

Die Löslichkeit des Quarzes in H₂O ist durch Druck allein bei niedrigen Temperaturen wenig beeinflusst. Wohl aber durch Temperaturänderungen. Wenn Lösungsmittel verdampfte, entstand Opal, oder wenn Alkalien zugegen waren Quarz. Die Rhomboederflächen des Quarzes waren stärker angegriffen als die anderen, auf diesen findet auch der größte Absatz aus Na₂SiO₃-Lösungen statt. Dem größeren Wachstum || C entspricht der gewöhnliche Habitus des Quarzes.

1898. (65) BARUS, C., Am. Journ. Sc. [4] 6, 270.

Teilt die Imprägnation von Glas mit Wasser mit, in solchem Maße, daß das Glas unterhalb 200° schmolz. Gleichzeitige Kontraktion. An der Luft erhitzt, bläht es sich stark auf und verliert H₂O. Eine weiße poröse Masse bleibt zurück.

1899. (66) FRIEDEL, C., Bull. soc. min. 22, 17—18.

Neue Analyse von G. FRIEDEL's Präparat cf. ibid. 19, 5—14. Zusammensetzung SiO₂ 39.98. Al₂O₃ 32.95. Na₂O 19.09. K₂O 3.19. H₂O 5.80. Zusammensetzung entspricht Thomsonit, doch hier alles CaO durch Na₂O ersetzt und etwas wasserärmer. SiO₄.AlNa.¹/₂H₂O (Natronthomsonit?)

1899. (67) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. fr. 22, 20—25.

Aus 5 g Muskowit + 40 ccm Lösung von 9% NaOH bei 508—510° entstand neben Nephelin und Natron-Thomsonit in einem Falle ein neues Na-Alumosilikat. Farblose Kristalle Kubisch. Oktaeder, Kubus, Rhombendodekaeder, Leucitoeder. Wahrscheinlich hemiedrisch-tetraedrisch. Aber optisch anormal. Doppelbrechend (0.0046). Stark verzwillingt. Pseudokubisch. Einzel-

individuen klinorhombisch. Auslöschung 5—6°. Dichte 2.660 bei 12.5°. Zusammensetzung SiO_2 41.92; Al_2O_3 26.43. CaO 0.25. Na_2O 31.25 ($8\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{Na}_2\text{O}$). Kristallogr. Figuren.

1899. (68) SPEZIA, G., Atti Accad. Torino 35, 750—761.

Verdünnte Na_2SiO_3 -Lösungen lösen Quarz bei hohen Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen Wiederabsatz.

1900. (69) BARUS, C., Am. Journ. Sc. [4] 9, 161—175.

Ein gewöhnliches Glas wurde mit H_2O in einer Stahlbombe erhitzt. 210 g des gepulverten Glases + 50 g H_2O 12 Stunden bei 210° erhitzt; das Produkt war ein hartes homogenes (ausgenommen einige Einschlüsse von Umwandlungsprodukten) opaleszentes Glas. An der Luft erhitzt = Aufschwellen unter H_2O -Verlust. Bildung einer weißen, porösen Masse. Wenn 180 g des erhaltenen Glases auf 210° mit 50 ccm H_2O erhitzt wurden, nahm das Glas nicht mehr H_2O auf. Beim Öffnen der Bombe flossen etwa 10 ccm eines viskösen, seifigen schwarzen Wassers aus, die über schwarzem Glas schwammen. Das so erhaltene Glas schwoll nicht mehr auf beim Erhitzen.

Wenn die Erhitzung des erstgenannten Produktes in einer Kapillarröhre beobachtet wurde (unter Hg-Druck), waren die Effekte je nach der Temperatur verschieden. Bei 185° schwoll das Glas unter Wasserabsorption stark an, bei 210° indessen fand die Auflösung unter Bildung einer klaren Flüssigkeit statt. Während des Auflösungsprozesses ist die Kompressibilität eine starke, sie fällt aber plötzlich ab, wenn der Prozeß zu Ende ist. Als eine Lösung von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ benutzt wurde, verhielt sich das Glas wie eine semipermeable Wand und nahm H_2O auf.

1901. (70) FRIEDEL, G., Bull. soc. min. fr. 24, 141—159.

Muskowit bei 500° in geschlossenem Gefäß mit 5% Lithiumlösung behandelt ergab bloß amorphes Produkt.

Lepidolith von Rozena mit 3—6% Lithiumlösung nur langsam angegriffen, doch kristalline Produkte. Große rhomboedrische Kristalle eines Lithiumsilikates, Kuben von Lithiumfluorid und kleine Mengen unbekannter Kristalle.

$\text{Na}(\text{OH})$ greift Lepidolith rasch an. Es entsteht das gleiche Lithiumsilikat ohne Beimischung von anderen Basen, neben Natrium-Kalinenephelin ohne Lithium. Da etwas Carbonat zugegen war, entstand auch Alkalicancrinit (lithiumfrei). Lithium gibt also auf diesem nassen Wege keine Alumosilikate.

Zum Studium des Lithiumsilikates erhitzte er eine Lithiumlösung mit Überschuß amorpher SiO_2 auf 500°. Dieselben Kristalle wie vorher. Silikat ist wasserfrei. SiO_2 67.1. Li_2O 32.9 = Li_2SiO_3 . Kristallform trotzdem (Meta!) ähnlich dem Phenakit. Farblose Kristalle. Rhomboeder von 116° 7' wiegt vor. Daneben (11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 0), (0001), (12 $\bar{3}$ 2) (22 $\bar{4}$ 3). (12 $\bar{3}$ 2) hemiedrisch. Dichte 2.529 bei 15°. Einachsigt positiv. Minimaler Brechungsindex = 1.65. Doppelbrechung 0.020.

Wegen der Phenakitähnlichkeit erhitzte FRIEDEL bei 500° in geschlossenen Gefäßen Lithiumlösungen, NaOH , Berylloxyd und SiO_2 mit H_2O . Neben Li_2SiO_3 entstanden kleine Phenakitkristalle. Keine isomorphe Mischung. Glaubt, daß vielleicht SiO_2 in fester Lösung in Lithiumorthosilikat sei.

1902. (71) BAUR, EM., Z. phys. Chem. 42, 567—576.

Arbeitete bei 520° in Stahlbomben, die durch konische Schrauben geschlossen waren. Mit Wasser.

SiO₂ 5 g, KAlO₂ 2 g. Quarz + unbekanntes radialfaserig angeordnetes Mineral: $n = 1.65$, Doppelbrechung 0.015. Optisch positiv. Gestreckt senkrecht zur Achsenebene. Kleiner Achsenwinkel.

SiO₂ 5 g, KAlO₂ 3.3 g. Quarz und Orthoklasglobuliten.

SiO₂ 5 g, KAlO₂ 5 g. Quarz. Orthoklas. Großer Achsenwinkel in Schnitten $\perp c$ sichtbar. Auslöschung = 5°. Lichtbrechung geringer als Kanadabalsam. Karlsbaderzwillinge.

SiO₂ 5 g, KAlO₂ 15 g. Orthoklas. Sechsseitiger Umriß, α kleine Auslöschungsschiefe. Großer Achsenwinkel.

SiO₂ 5 g, KAlO₂ 25 g. Meist amorph. Einige unbestimmte Nadeln, die mit Salzsäure gelatinieren.

SiO₂ 13 g, NaAlO₂ 4.5 g. Quarz.

SiO₂ 5 g, NaAlO₂ 2.3 g. Quarz.

SiO₂ 5 g, NaAlO₂ 4.3 g. Quarz, Albit. Zwillinge. Die Lichtbrechung ist kleiner als Kanadabalsam. Tridymittafeln.

SiO₂ 5 g, NaAlO₂ 10 g. Albit, charakteristische Formen. Hauptzone negativ. Auslöschungswinkel klein.

SiO₂ 5 g, NaAlO₂ 15 g. } Kristalle die mit HCl gelatinieren. Recht-

SiO₂ 5 g, NaAlO₂ 25 g. } winkelige Tafeln, wenig höhere Lichtbrechung als Canadabalsam. Spitze Bis. $\perp$ zur Beobachtungsfläche. Großer Achsenwinkel. In Längsrichtung α . Parallele Auslöschung. Doppelbrechung mindestens 0.015.

1906. (72) ALLEN, E. T. (zitiert durch DAY A. L. SHEPHERD, E. S.), Am. Journ. Sc. [4] 22, 297.

Kleine Quarzkristalle wurden erhalten, wenn man eine Lösung von MgCl₂. 6NH₄Cl und Na₂SiO₃ drei Tage auf 450° erhitzte. Die größeren Kristalle waren 2 mm lang, oft tonnenförmig mit kurzen rhomboedrischen Endflächen; horizontal gestreift.

1906. (73) ALLEN, E. T., WRIGHT F. E., CLEMENT, J. K., Am. Journ. Sc. [4] 22, 405.

Arbeiteten in Stahlbomben mit Schraubenverschluß. Kupferring als Dichtungsmittel. Benutzten entweder MgCl₂. 6NH₄Cl-Lösungen oder ein Gemisch von MgCl₂ mit NaHCO₃-Lösungen neben amorpher SiO₂ oder Na₂SiO₃. Erhitzten 3—6 Tage lang auf 375—475°. Erhielten Magnetit in Oktaedern. Ferner einen Magnesiumamphibol in Faseraggregaten. Parallele Auslöschung, c in Längsrichtung. Lichtbrechung unter 1.60. Schwache Doppelbrechung. Erhielten auch Forsterit. Lichtbr. 1.66. Höhere Doppelbrechung als MgSiO₃ oder Quarz. Quarz ebenfalls erhalten (vgl. 72).

1906. (74) DÖLTER, C., Tsch. min. petr. Mittlg. 25, 79—112.

Erhielt in Tuben, wie sie Sarasin benutzte, Wollastonit. Erhitzte auf 400—425° eine Lösung enthaltend 11 g eines Gemisches von CaHCO₃, SiO₂ und 45 ccm H₂O. Wollastonit stark doppelbrechend, zweiachsig. Auslöschungswinkel bis 30°. In heißer konz. HCl löslich. Analyse, der mit etwas SiO₂ verunreinigter Substanz, ergab: SiO₂ 55.01, H₂O 0.91. Dichte der unreinen Substanz 2.75. Härte 4.5.

4 g eines Gemisches von KOH, SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ im Verhältnis von KAlSi_3O_8 8 Tage lang auf 400° mit Wasser erhitzt ergab zahlreiche Kristalle, die Orthoklas entsprachen. 2.5 g Analcim (+ 2.5 g einer Mischung von NaAlO_2 und SiO_2 im Analcimverhältnis) zusammen mit 1 g NaAlO_2 und 60 ccm H_2O erhitzt ergaben nach 110 Stunden bei 430° hexagonale Nephelinkristalle. Einige verzwillingte ? Albitkristalle + ? Korund. Ein anderes Experiment mit 6 g der Analcimzusammensetzung, 30 ccm H_2O bei 400° gab hexagonale ? Nephelinkristalle + Analcim in Ikositetraeder.

Zwei Experimente bei 90° mit Na_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , entweder im Analcim- oder Natrolithverhältnis, ergaben Natrolith in radialstrahliger Anordnung, daneben ein rhombisches Mineral mit höherer Lichtbrechung, vielleicht Diaspor. Bei 190° 3 g einer Natrolithmischung mit 70 ccm H_2O erhitzt und mit Natrolith geimpft ergaben Analcim + Diaspor. In konzentrierten Lösungen entstanden aus Natrolithmischungen bei 90° Natrolith, bei 190° Analcim. Aus Analcimmischungen entstand bei 90° und beim Impfen mit Natrolith letzterer, bei 190° aber Analcim. Analcim wurde auch erhalten aus Nephelin + H_2O + Alkali-carbonat + CO_2 + H_2O .

Bei 200° ergab eine Mischung der Analcimzusammensetzung ebenfalls neukristallisierten Analcim.

1906. (75) KÖNIGSBERGER, J., MÜLLER, W. J., Centrbl. Min. 1906, 339—348; 358—372.

Arbeiteten in Stahlbomben mit Platin-Iridiumeinlage. Filtriervorrichtung und Schüttelvorrichtung.

Benutzten in 1—4 Glas von der Zusammensetzung: SiO_2 69.21; Al_2O_3 2.48. Fe_2O_3 0.45. MgO 0.52. CaO 9.84. K_2O 1.98. Na_2O 14.91.

1). 8 g dieses Glases + 60 ccm H_2O dest. + 2 g CO_2 . 60 Stunden bei 360° und während 12 Stunden filtriert. Abkühlung bis auf 190° in 8 Stunden. Gleiche Erhitzung bei 2). 3). 4).

Im Filtrierrohr zweispitzige Quarze, daneben doppelbrechendes ? Pulver. Als Bodenkörpermasse: Quarzkristalle mit allen optischen Indikatoren. Sphärokristalle von Chalcedon: negativ, Lichtbrechung geringer als Kanadabalsam, chemisch SiO_2 . Ferner ? kaolinartige Substanz und Calcit.

2). 8 g Glas, 60 ccm H_2O , 10 g CO_2 . Keine merkliche Ausscheidung im Filtrierrohr. Glas der Bodenkörpermasse zeigt Quarz + Chalcedon. Lösung kein Al_2O_3 und SiO_2 .

3). 8 g Glas + 60 ccm H_2O , 15 g CO_2 . Nichts im Filtrierrohr. Glas wenig angegriffen. Vielleicht etwas Quarz gebildet, neben unbestimmbaren Produkten.

4). 10 g Glas + 50 ccm H_2O . 0.2 g Quarz im Filtrierrohr. Zweispitzig, optische Beschreibung beigegeben. Daneben Opal. Bodenkörper enthält Opal, Chalcedon, Tridymit (dachziegelartige Anordnung, spez. Gewicht 2,3, hexagonal, Brechungsindex etwas größer als 1.407). Quarz, Natronanorthoklas ? Dieser natronreiche Kalifeldspat hat folgende Eigenschaften: Vermutlich triklinisch; Kantenwinkel $81-80^\circ$ und $116-117^\circ$. Auslöschungswinkel mit einer Kante $3-8^\circ$.

Vorhanden sind (010) ($\bar{2}01$) (001) (110) (111). Gute Spaltrisse fehlen, etwas Derartiges sichtbar || 010 seltener || 001.

$a = \text{ca. } 1.515$, $b = \text{höher}$, spez. Gewicht $2.55\text{--}2.57$. Kristalle ritzen Glas. Qualitativ K, Na vorhanden, wie sich ergab.

Versuche 5—9 mit Obsidian von der Zusammensetzung SiO_2 74.3. Al_2O_3 13.0. Fe_2O_3 2.6. MgO 0.3. CaO 1.0. Na_2O 3.8. K_2O 4.6. H_2O 0.3.

5). 10 g Obs. + 60 ccm H_2O dest. 48 Stunden 320° . 12 Stunden filtriert. In 12 Stunden bis 240° abgekühlt, nachher rascher. (Gleiches bei 6). 7). 8).) Angriff schwach. Im Filtrierrohr starke doppelbrechende ? Stäbchen, rote Schüppchen und schwach doppelbrechende oder isotrope sechseitige Kristalle.

6). 10 g Obs., 50 ccm H_2O , 15 g CO_2 . Angriff schwach. In der Bodenkörpermasse etwas Carbonate.

7). 10 g Obs., 60 ccm H_2O , 3 g CO_2 , 2 g NaHCO_3 . Im Filtrierrohr etwas Quarz. Bodenkörpermasse enthält Chalcedon + ? Quarz.

8). 10 g Obs., 60 ccm H_2O , 4 g NaHCO_3 . Obsidian stärker angegriffen. Im Filtrierrohr 0.3 g Quarz [+ R und - R, meist eines vorherrschend.] Häufig 6 P_6 . Viele Verwachsungen, wobei $\angle c_1 : c_2 = 80\text{--}87^\circ$. Daneben ? hexoagmale und ? reguläre Substanz neben braunroten Körnern einer Eisenoxydverbindung. Bodenkörpermasse enthält Quarz + dunkelgefärbte amorphe Konkretionen und andere unbestimmte Substanzen.

9). 10 g Obs. mit 40 ccm einer Lösung von 5% CO_2 , 2.5 Na; 1.5 K, Li; 0.3 Ca; 3.5 CO_3 ; 1.5 Cl; 0.7 SO_4 . Erhitzung auf 420° während 42 Stunden. 12 Stunden filtriert, in 12 Stunden auf 300° abgekühlt. Filtrierrohr enthält wenig Quarz. Im Bodenkörper dunkelgrüne Nadeln unlöslich in HCl . $e/Np = 38^\circ$. Np = dunkelgrün, Ng hellgrün, $s = 3.36$. Enthält Fe, Na wird als Aegirin-angit bezeichnet. Daneben Quarz, ? Eisenglanz. Lösung enthielt 1% Al_2O_3 und Fe_2O_3 und etwas CaO, aber kein kolloidales SiO_2 .

40 ccm H_2O bei 350° 24 Stunden mit:

10). Quarz. Korrosionsverhältnisse wie bei Spezia.

11). Muskowit. Ätzfiguren auf Spaltflächen. $\perp e$ Löslichkeit und Wachstum am größten.

12). Diopsid. Hauptangriff || bester Spaltbarkeit (110). Fragliche Fasern entstanden.

13). Adular. Hauptangriff || bester Spaltbarkeit 010. In nicht dicht schließenden Bomben lösten sich in 50 ccm Lösung von 20% NaHCO_3 bei 350° Quarz oder Adular oder Granit vollkommen auf (?). In gut schließendem Rohr werden Quarz, Adular, Sphen, Muskowit, Kalkspat, Flußspat, Biotit, von 60 ccm H_2O + 1 g Na_2CO_3 + 10 g CO_2 bei 370° nur wenig angegriffen.

Reine 30% ige Natronlauge löst die meisten Silikate bei 115° schon vollkommen auf.

Folgerungen in bezug auf die Azidität der Kieselsäure finden sich am Schlusse der Arbeit von KÖNIGSBERGER und MÜLLER.

1908. (76) ALLEN, E. T., CLEMENT, J. K., Am. Journ. Sc. [4] 26, 101—118; Z. anorg. Chemie 68, 317—337 (1910).

Wasserverlustkurven von verschiedenen Hornblenden. Auf 923° erhitzter Tremolit, der 85.1% seines ursprünglichen Wassergehaltes verloren hatte, wurde 20 Stunden in Wasser gelassen dann getrocknet, besaß nun 26.7% des ursprünglichen Wassergehaltes. (Nenaufnahme 11.8%.)

Tremolit (von HAM. ISLAND) hatte 47.7% des ursprünglichen Wassergehaltes bei 933° verloren, wurde darauf 6 Tage bei 400° mit H₂O in einer Bombe erhitzt. Er enthielt nun 2.15 Gewichtsproz. Wasser (ursprünglich 2.31).

Getrockneter und geglühter Beryll nahm hingegen bei gleichen Bedingungen kaum Wasser auf.

1909. (77) FRIEDEL, G. und GRANDJEAN, Bull. soc. min. **32**, 150—154.

Pyroxen wurde in geschlossenem Gefäß bei 500° von Wasser etwas angegriffen. Eine $\frac{1}{12}$ konz. Natronlösung bei 450—460° nur geringe Einwirkung. In der Nähe von 550° aber stark.

Pulv. basalt. Augit (gereinigt in HCl) mit Natriumaliminatlösung bei 550—560° während 36 Stunden behandelt. Es entstanden:

1. Mesotyp. (Mineral der Natrolithgruppe) weiße Nadeln in Rosetten gruppiert. Keine Analyse.

2. Gelbe Oktaeder, vermutlich Spinell, Spinellzwillinge.

3. Grüne Lamellen, glänzend glimmerartig. In der *c*-Richtung spitze, negative Bisectrix. Geringer Achsenwinkel. Pleochroismus *Np* farblos—blaßgelb, *Ng* und *Nm* grün. Vermutlich Chlorit. Angegriffen von kochender HCl.

4. Unbekannte, wenig zahlreiche, kleine Kristalle.

Eine etwas andere Serie von Mineralien, wenn NaOH allein auf Pyroxen vom Zillertal in Gegenwart von H₂O bei 550—570° wirkte. Grüne, biegsame, aber elastizitätslose Blättchen von der Zusammensetzung: SiO₂ 24.8. Al₂O₃ 15.2. MgO 36.2. Fe₂O₃ 4.4. CaO 2.3. H₂O 11.5. Alkalien klein, unbestimmt. Trotz hexagonalen Umriß $\nless$ nicht 120°. Zweiachsig. Positiv. Größerer Index $\perp$ zur Spaltbarkeit. Achsenwinkel variabel aber klein. Für Na-Licht 10—35°; *Ng* — *Np* ca. 0.0009. Bedeutende Dispersion. Pleochroismus *Ng* braun, *Nm* und *Nn* gelblichweiß oder wenn grün *Ng* (max. Absorption) braun, *Nm* und *Np* grün oder gelblichgrün. Somit ähnlich Pennin (nur Absorptionsmaximum in verschiedener Richtung).

1911. (78) BAUR, EM., Z. anorg. Chemie **72**, 119—161 (siehe Z. anorg. Chem.).

Erhielt Quarz, Opal, Orthoklas, Albit, Oligoklas, Kaliumfaujasit (?), Analcim, Kaliumnephelinhydrat (?), Andalusit (?), Pyrophyllit, Muskowit, Desmin, Gyrolith, Natriumpektolith, Kaliumpektolith.

1912. (79) MÜLLER, W. J., KÖNIGSBERGER, J., Z. f. angew. Chemie **25**, 1273—1278.

Kurze Mitteilung der 1906 erhaltenen Resultate. Daneben einige neue unvollständige Mitteilungen.

Kaliwasserglas + Al(OH)₃ im Verhältnis KAlSi₃O₈ ergaben bei 360—400° ganz fraglichen Kalianalcim oder Leucit (?), wenn CO₂ abwesend war. Bei Anwesenheit von CO₂ entstanden im Bodenkörper Orthoklas als Bavenoerzwillinge. Wenn durch besondere Vorrichtung Na₂CO₃ erst im Filtrierrohr bei der Maximaltemperatur 360° einwirkte, entstand auch schöner Orthoklas dort; Carbonat soll orthoklasausfällend wirken.

1912. (80) DÖLTER, C., DITTLER, E., Sitzber. Kais. Akad. Wiss. Wien. Math. nat. Klasse Bd. CXXI. 1—17.

2.7 g MgCO_3 (mit etwas Mg(OH)_2) und 4.88 g Na_2SiO_3 in zugeschmolzenem Hartglasrohr mit H_2O durchfeuchtet während 100 Stunden auf 200° erhitzt. (Später erneute Behandlung im Eisenrohr bei 350° .)

Produkt war ein Gemenge. Ein Teil: radialangeordnete Nadeln von starker Doppelbrechung. Positiver Charakter der Hauptzone. Parallele Auslöschung (?) rhombisch. $N = 1.588$. „Talkähnliches Mineral“. Daneben Sphärokristalle von ? Magnesit. Analyse soll sich auf $3.3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ berechnen lassen.

Ferner wurden 3.04 Grammole $\text{MgCl}_2 + 2.28$ Grammole Kieselsäurehydrat bei 1200° im Heraeusofen geschmolzen und bei $700\text{--}800^\circ$ Wasserdampf darüber geleitet. Produkt anscheinend amorph. 0.99% H_2O aufgenommen.

1912. (81) FENNER, C. N., Journ. Wash. Acad. Sci. 2, 471—480.

Quarz wurde leicht erhalten, wenn SiO_2 -Glas oder gefälltes SiO_2 in einer Stahlbombe mit wässriger Na_2CO_3 -Lösung auf $400\text{--}500^\circ$ während 2—3 Tagen erhitzt wurden. Tridymit oder Christobalit in derselben Weise behandelt ergaben immer Quarz. Niemals wurde auf diese Weise Tridymit oder Quarz erhalten, im Gegenteil, die höheren Formen der SiO_2 kristallisierten immer als Quarz um.

E. Tabelle.

Mineral	Literaturnummer	Mineral	Literaturnummer
Silikate.		Cancrinitähn.	
Orthoklas . . .	(? 5) (12) (13) (16) (18) (23) (? 36) (44) (? 48) (53) (71) (74) (78) (79)	Mineral . . .	(26)
Anorthoklas . . .	(75)	Apophyllith . . .	(2) (43)
Albit	(23) (59) (71) (? 74) (78)	Natrolith . . .	(10 ?) (26 ?) (40 ?) (43) (56) (74) (77 ?)
Oligoklas	(78)	Kalinatrolith . .	(56)
Anorthit	(45)	Wassereicherer	
Leucit	(10) (16) (31) (44) (? 56) (? 79)	Natrolith . . .	(56)
Nephelin	(44) (46) (59) (67) (70) (74)	Skolezit	(10 ?) (40 ?) (43)
K-nephelin . . .	40) (54)	Mesolith	(10 ?)
K-nephelinhydrat(?)	78)	Heulandit	(43)
Na-nephelinhydrat	(54) (56)	Chabasit	(40 ?) (43)
Lithiumnephelinhydrat	(? 54)	Stilbit (Desmin). .	(78)
Analcim	(10) (17) (20) (21) (26) (31) (40) (43) (? 47) (? 56) (59) 74) (78)	Levyn	(7)
Bas. Analcim (?)	(? 26)	Okenit	(43)
Sodalith	(46)	Gyrolith	(78)
Ittnerit	(7)	Na-Thomsonit . .	(59) (66) (67)
Nosean	(50)	K-Faujasit (?) . .	(78)
Noseanhydrat (?)	(26) (47)	Pektolit	(5) (26) (31) (78)
Cancrinit	(40)	Muskowit	(? 56) 78)
Na-Cancrinit . . .	(50) (59) (70)	Biotit	(? 47) (? 53)
		Pyrophyllit . . .	(78)
		Chlorit	(77)
		Steatit (?)	(80)
		Wollastonit . . .	(? 5) (? 28) (? 39) (52) (74)
		CaSiO ₃	(28) (? 33) (39)
		Diopsid	(5) (48)
		Pyroxen ₂ (allg.) . .	(39)
		Mg-pyroxen . . .	(14)
		Aegirinaugit . . .	(75)

Mineral	Literaturnummer	Mineral	Literaturnummer
Rhodonit . . .	(24)	K, F, Al-Silikat	(42)
Hornblende . . .	(48)	Ca-chlorosilikat	(28)(39)
Tremolit . . .	(76)	Mn-chlorosilikat	{ (30)
Mg-amphibol . .	(73)	Fe-chlorosilikat .	
Forsterit . . .	(73)		
Fayalit . . .	(27)	Oxyde, Hydr- oxyde, Kar- bonate usw.	
CaSiO ₄	(28)(39)	Quarz	(1)(3)(4)(5)(?7)(8) (11)(12)(13)(18)(23) (34)(36)(42)(48)(49) (57)(59)(64)(68)(71) (72)(73)(75)(78)(81)
Knebelit . . .	(27)	Tridymit . . .	(8)(9)(12?)(27?)(39?) (42)(57)(75)
Tephroit . . .	(24)	Cristobalit . .	(57)
Grossular . . .	(?25)(39?)	Krist. Kiesel- säurehydrat . .	(8)
Mangangranat .	(25)	Chalcedon . . .	(5)(75)
Topas	(38)	Opal	(4)(8?)(64)(75)(78)
Datolit	(52)	Al ₂ SiO ₆ . . .	(16)(78)
Phenakit . . .	(70)	Korund	(6)(15)(42)(49)(54) (?74)
Zirkon	(55)	Diaspor	(49)(54)(56)(?74)
Zr-Al-Silikat- hydrat . . .	(55)	Hydrargillit . .	(61)
Miscellane Silikate.		Hämatit	(42)(49)(75?)
Li ₂ SiO ₃	(70)	Titaneisen . . .	(42)
Kalium-Barium- Alsilikat m. H ₂ O	(7)	Periklas	(15)
Kalisilikathydrat (K ₂ Na ₂ Ca)O .	(18)	Brexit	(51)
3SiO ₂ .2H ₂ O .	(21)	Spinell	(15)(27)(53)(77)
K ₂ O.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	(37)	Magnetit	(42)(73)
K ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	(31)(37)	Calcit	(32)(49)(75)
Na ₂ O.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	(37)	Magnesit	(?80)
Hydrat. Al-Ca- Silikat	(45)	Dawsonit	(56?)
8.SiO ₂ .3Al ₂ O ₃ .			
6Na ₂ O(?) . . .	(67)		

Washington, D. C., Geophysical Laboratory, Carnegie Institut, 20. Juli 1913.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Juli 1913.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg.

Rudolf Arendt
**Technik der anorganischen
Experimentalchemie**

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente.

Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage

von

Dr. L. Doermer,

Oberlehrer an der Oberrealschule vor dem Holstentore in Hamburg.

XXXVI, 1010 S. mit 1075 Abbildungen im Text. 1910. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Aus dem Vorwort zur vierten Auflage.

In der neuen Auflage ist die Zahl der Versuche erheblich vermehrt worden; qualitative Versuche nach LÜPKE, OHMANN u. a., quantitative nach FR. C. G. MÜLLER, P. RISCHBIETH, H. REBENSTORFF u. a. sind besonders berücksichtigt. Auch Versuche mit flüssiger Luft, Acetylen, Calcium u. a. sind neu hinzugekommen. Dabei sind auch Versuchsanordnungen aufgenommen worden, die in der vorigen Auflage keinen Platz gefunden hatten. An der bewährten Arendtschen Stoffanordnung ist nichts geändert, zumal eine andere Einteilung die Zerstückelung des Buches zur Folge gehabt haben würde. Durch ein ausführliches und bedeutend erweitertes Register ist man auch so in der Lage, alles Gewünschte mühelos und sicher aufzufinden.

Zeitschrift für Elektrochemie: Die bekannte und vielbenutzte Arendtsche Technik der Experimentalchemie ist in drei Auflagen erschienen. Im Jahre 1902 ist ihr verdienstvoller Verfasser gestorben. Die Verlagsbuchhandlung hat die Bearbeitung der vierten Auflage Herrn Doermer übertragen und damit, wie der Erfolg zeigt, eine vorzügliche Wahl getroffen. Doermer hat sich seiner Aufgabe mit sichtlicher Liebe zur Sache gewidmet und war dabei durch reiche eigene Erfahrung, durch rege persönliche Beziehungen zu sachverständigen Fachgenossen und durch einen sicheren Blick für das wirklich Praktische unterstützt. Vieles in dem Buch ist vollkommen neu, aber die alte Anordnung und der Charakter des Ganzen ist geblieben. Die engere Fassung des Titels entspricht dem tatsächlichen Inhalt auch der früheren Auflagen. Das Werk ist nach wie vor in erster Linie für die Lehrer und Lehramtskandidaten höherer Schulen und Fachschulen bestimmt. Die vom Verfasser im Vorwort geäußerte Hoffnung, daß das Werk, wie bisher so auch fernerhin, bei der Vorbereitung von Hochschulvorlesungen von Nutzen sein werde, wird sich aber zweifellos in reichem Maße erfüllen. Jeder chemische Vorlesungsassistent und Präparator sollte sich mit dem Werk aufs genaueste vertraut machen.

Julius Tafel.

Monatshefte für den naturwissenschaftlichen Unterricht: Die ausgezeichnete Technik der anorganischen Experimentalchemie von Arendt, das Standardwerk für unseren Schullaboratoriumsbetrieb, liegt in neuer und stark vermehrter Auflage vor. Die Vermehrung beruht einmal auf der Einfügung eines auch für die Schulen zeitgemäßen Kapitels unserer Wissenschaft, nämlich der physikalischen Chemie, sodann in der Hinzufügung eines Abschnittes über Projektionsapparate, über elektrische Öfen, Thermoskope und einer großen Anzahl neuer qualitativer wie quantitativer Versuche. Ganz erheblich verbessert ist u. a. der allgemeine Teil in bezug auf Einrichtung und Ausstattung chemischer Schulräume, der außerdem mit Plänen von zeitgemäßen Laboratoriumseinrichtungen (chemische Räume des Realgymnasiums des Johanneums in Hamburg, der Oberrealschule in Mainz, des Friedrich-Realgymnasiums in Berlin, der Oberrealschule v. d. Holstentore in Hamburg usw.) versehen ist.

Bastian Schmid.

Repetitorium der Chemie.

Mit besonderer Berücksichtigung der für die Medizin wichtigen Verbindungen, sowie des „Arzneibuches für das Deutsche Reich“ und anderer Pharmakopöen, namentlich zum Gebrauch für Mediziner und Pharmazeuten.

Bearbeitet von **Dr. Carl Arnold**, Professor der Chemie in Hannover.

Vierzehnte, verbesserte und ergänzte Auflage. XII u. 574 S. 1913. Geb. M. 7.50.

Durch sein über **8500 Nachweise** enthaltendes Register auch ein vorzügliches, kaum versagendes **Nachschlagebuch**!

Pharmazeutische Zeitung: Wenn ein Buch innerhalb von knapp 25 Jahren 13 Auflagen erlebt hat, wenn es zahlreichen Generationen von Pharmazeuten, Chemikern, Mediznern usw. ein Führer bei ihren Anfangsstudien auf dem Gebiete der Chemie gewesen ist, dann braucht man einer neuen Auflage desselben kaum noch ein Wort der Empfehlung mit auf den Weg zu geben. Es sei hier nur noch auf den ausgezeichneten allgemeinen Teil hingewiesen, sowie auf das sehr sorgfältig bearbeitete Inhaltsverzeichnis, welches ermöglicht, das Buch gelegentlich auch als Nachschlagewerk zur schnellen Orientierung zu verwerten.

Deutsche tierärztliche Wochenschrift: Weit über den kleinen Kreis der Tierärzte hinaus erfreut es sich der größten Wertschätzung. Für unsere Studierenden ist es eine gute Vorbereitung zur naturwissenschaftlichen Prüfung; der Praktiker kann sich in dem Werke über alle chemischen Fragen unterrichten.

Die 14. Auflage ist wiederum zeitgemäß ergänzt und umgearbeitet; Tier- und Pflanzenchemie sowie neuere technische Darstellungsmethoden sind besonders berücksichtigt. Dem umfassenden Wort- und Sachregister, durch das es als Handbuch so wertvoll wird, ist die bewährte Sorgfalt zuteil geworden.

Zeitschrift für angewandte Chemie: Die neueste Auflage des Arnoldschen Repetitoriums zeichnet sich, obgleich völlig umgearbeitet, gleich ihren Vorläuferinnen durch leicht faßliche Darstellung, Klarheit des Ausdrucks und Zuverlässigkeit der einzelnen Angaben aus. Besonders zu erwähnen ist die Einreihung einer Anzahl neuer technischer Darstellungsmethoden, sowie die ausführliche Behandlung der Tier- und Pflanzenchemie. Einen besonderen Vorzug verleiht dagegen dem an sich sehr ausführlichen Repetitorium das ebenso umfangreiche wie sorgfältig bearbeitete Register, welches das Buch geeignet macht, gelegentlich die Stelle eines Nachschlagewerkes zu vertreten.

Österr. Monatschrift für Tierheilkunde: Das Arnoldsche Buch enthält neben den früher allgemein üblichen beiden Hauptteilen der anorganischen und der organischen Chemie einen an die Spitze gestellten Abriß der sogenannten „Allgemeinen Chemie“, der in zwei Abschnitten, „Stöchiometrie“ und „Verwandtschaftslehre“ die wichtigsten praktischen und theoretischen Ergebnisse der oben näher gekennzeichneten Forschungen enthält. Wie da oft in ein paar knappen Sätzen relativ schwierige Fragen einfach, klar und überzeugend behandelt und gelöst werden, darin zeigt sich so recht die übrigens schon längst allgemein geschätzte Arnoldsche Darstellungskunst. Es ist eigentlich wohl überflüssig, zu erwähnen, daß in sachlicher Beziehung das Buch dem jüngsten Stand der Wissenschaft entsprechend, überall Ergänzungen erfahren hat, so daß z. B. ein durch Kürze und Vollkommenheit geradezu mustergültiges Kapitel über die gerade für die Medizin so hervorragend wichtigen kolloiden Lösungen und eine sehr lesenswerte Beschreibung der neu entstandenen Radiochemie (Chemie der sogenannten radioaktiven Stoffe) dem Buch eingefügt ist.

In ähnlich mustergültiger Weise ist auch die „anorganische“ und die naturgemäß den meisten Raum einnehmende „organische Chemie“ bearbeitet und überall durch Ergänzungen dem neuesten Stande der Forschung angepaßt.

Einen besonderen Vorzug des Buches bildet das ungemein sorgfältig angelegte, sehr ausführliche alphabetische Sachregister, das mit seinen mehr als 8500 Stichwörtern es ermöglicht, das „Repetitorium“ auch als bequemes Handbuch zur raschen Orientierung über alle dem Praktiker aufstoßenden chemischen Fragen zu benutzen.